



UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU



Katarina D. Stepić

**KOMPOZITNI MATERIJALI NA BAZI
METALNIH OKSIDA I DERIVATA GRAFITA:
SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Niš, 2026. godine



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS
DEPARTMENT OF CHEMISTRY



Katarina D. Stepić

**COMPOSITE MATERIALS BASED ON
METAL OXIDES AND GRAPHITE
DERIVATIVES:
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
APPLICATION**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2026



UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU



Katarina D. Stepić

KOMPOZITNI MATERIJALI NA BAZI METALNIH OKSIDA I DERIVATA GRAFITA: SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I PRIMENA

DOKTORSKA DISERTACIJA

Tekst ove doktorske disertacije stavlja se na uvid javnosti, u skladu sa članom 30., stav 8. Zakona o visokom obrazovanju ("Sl. glasnik RS", br. 76/2005, 100/2007 – autentično tumačenje, 97/2008, 44/2010, 93/2012, 89/2013 i 99/2014)

NAPOMENA O AUTORSKIM PRAVIMA:

Ovaj tekst smatra se rukopisom i samo se saopštava javnosti (član 7. Zakona o autorskim i srodnim pravima, "Sl. glasnik RS", br. 104/2009, 99/2011 i 119/2012).

Nijedan deo ove doktorske disertacije ne sme se koristiti ni u kakve svrhe, osim za upoznavanje sa njenim sadržajem pre odbrane disertacije.

Niš, 2026. godine

MENTOR:

dr Aleksandra Zarubica, redovni profesor

Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Aleksandar Bojić, redovni profesor

Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

dr Radomir Ljupković, viši naučni saradnik

Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

dr Marjan Ranđelović, redovni profesor

Univerzitet u Nišu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju

dr Miloš Marinković, viši naučni saradnik

Institut za opštu i fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu

Подаци о докторској дисертацији

Ментор: др Александра Зарубица, редовни професор, Департман за хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу

Наслов: Композитни материјали на бази металних оксида и деривата графита: синтеза, карактеризација и примена

Резиме: Циљ ове докторске дисертације био је развој композитних материјала на бази графита и његових деривата, модификованих TiO_2 , ZrO_2 и ZnO оксидима, за примену у сорпционом уклањању и фотокаталитичкој деградацији текстилних боја из водених раствора. Основни графитни материјал синтетисан је модификованом Хамерс-Офеман-овом методом из отпадног графитног праха, док су композити са металним оксидима добијени модификованом сол-гел методом, праћеном рефлукс третманом. Карактеризација синтетисаних материјала извршена је применом SEM, XRD, FTIR, методе адсорпције/десорпције N_2 и ацидо-базне анализе, при чему је потврђено да модификација металним оксидима доводи до развоја површине, промене порозне структуре и површинских својстава, као и до формирања функционалних веза између графитне матрице и оксидних фаза. Примена добијених материјала испитана је у процесима сорпције и фотокатализе катјонске боје метилен плаво и ањонске боје реактивна плава 19. Добијени резултати потврђују да синтетисани графитно-доминантни композити са уделима металних оксида представљају економичне, одрживе и функционалне материјале са значајним потенцијалом за примену у третману обојених отпадних вода, и показују да избор металног оксида одређује селективност композита према типу полутанта.

Научна област: Хемија

Научна
дисциплина:

Примењена хемија

Кључне речи:

графитни композит, оксиди метала, хемијска модификација, сорпција, фотокатализа, метилен плаво, реактивна плава 19, сорпциона равнотежа, кинетика

УДК:

546.7+546.26-162]:66.017(043)

CERIF
класификација:

П 003

Тип лиценце
Креативне
заједнице:

CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral
Supervisor:

dr Aleksandra Zarubica, Full Professor, Department of Chemistry,
Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš

Title:

Composite materials based on metal oxides and graphite derivatives:
synthesis, characterization and application

Abstract:

The aim of this doctoral dissertation was to develop composites based on graphite and its derivatives, modified with TiO_2 , ZrO_2 , and ZnO oxides, for application in the sorption removal and photocatalytic degradation of textile dyes from aqueous solutions. The base graphite material was synthesized by a modified Hummers-Offeman method using waste graphite powder, while the metal oxide composites were prepared by a modified sol-gel method followed by reflux treatment. The synthesized materials were characterized by SEM, XRD, FTIR, N_2 adsorption/desorption analysis, and acid-base analysis, confirming that modification with metal oxides led to enhanced surface development, changes in pore structure and surface properties, as well as the formation of functional bonds between the graphite matrix and the oxide phases. The applicability of the obtained materials was examined in the processes of sorption and photocatalysis of the cationic dye Methylene Blue and the anionic dye Reactive Blue 19. The obtained results confirm that the synthesized graphite-dominant composites containing metal oxides represent cost-effective, sustainable, and functional materials with significant potential for application in the treatment of dye-contaminated wastewater, and show that the choice of metal oxide dopant determines the selectivity of the composites toward the type of pollutant.

Scientific
Field:

Chemistry

Scientific
Discipline:

Applied chemistry

Key Words:

graphite composite, metal oxides, chemical modification, sorption, photocatalysis, methylene blue, reactive blue 19, sorption equilibrium, kinetics

UDC:

546.7+546.26-162]:66.017(043)

CERIF
Classification:

P 003

Creative
Commons
License Type:

CC BY-NC-ND



ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

НИШ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

| | |
|---|---|
| Редни број, РБР: | |
| Идентификациони број, ИБР: | |
| Тип документације, ТД: | монографска |
| Тип записа, ТЗ: | текстуални / графички |
| Врста рада, ВР: | докторска дисертација |
| Аутор, АУ: | Катарина Д. Степић |
| Ментор, МН: | Александра Р. Зарубица |
| Наслов рада, НР: | Композитни материјали на бази металних оксида и деривата графита: синтеза, карактеризација и примена |
| Језик публикације, ЈП: | српски |
| Језик извода, ЈИ: | енглески |
| Земља публикавања, ЗП: | Србија |
| Уже географско подручје, УГП: | Србија |
| Година, ГО: | 2026 |
| Издавач, ИЗ: | ауторски репринт |
| Место и адреса, МА: | Ниш, Вишеградска 33. |
| Физички опис рада, ФО: (поглавља/страница/ цитата/табела/слика/графика/прилога) | 10 поглавља, 181 страна, 210 цитата, 22 табеле, 43 слике, 62 прилога |
| Научна област, НО: | Хемија |
| Научна дисциплина, НД: | Примењена хемија |
| Предметна одредница/Кључне речи, ПО: | графитни композит, оксиди метала, хемијска модификација, сорпција, фотокатализа, метилен плаво, реактивна плава 19, сорпциона равнотежа, кинетика |
| УДК | 546.7+546.26-162]:66.017(043) |
| Чува се, ЧУ: | библиотека |
| Важна напомена, ВН: | Дисертација је део истраживања у оквиру пројекта Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије: 451-03-33/2026-03/200124. Експериментални део је рађен на Катедри за примењену хемију и хемију животне средине, Департамента за хемију, Природно-математичког факултета, Универзитета у Нишу. Неке од анализа карактеризације материјала су вршене на Институту за општу и физичку хемију, Универзитета у Београду, Лабораторији за материјале Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду и Технолошком факултету у Лесковцу, Универзитета у Нишу. |

| | |
|-----------------------------------|--|
| Извод, ИЗ: | <p>Циљ ове докторске дисертације био је развој композитних материјала на бази графита и његових деривата, модификованих TiO_2, ZrO_2 и ZnO оксидима, за примену у сорпционом уклањању и фотокаталитичкој деградацији текстилних боја из водених раствора. Основни графитни материјал синтетисан је модификованом Хамерс-Офеман-овом методом из отпадног графитног праха, док су композити са металним оксидима добијени модификованом сол-гел методом, праћеном рефлукс третманом. Карактеризација синтетисаних материјала извршена је применом SEM, XRD, FTIR, методе адсорпције/десорпције N_2 и ацидо-базне анализе, при чему је потврђено да модификација металним оксидима доводи до развоја површине, промене порозне структуре и површинских својстава, као и до формирања функционалних веза између графитне матрице и оксидних фаза. Примена добијених материјала испитана је у процесима сорпције и фотокатализе катјонске боје метилен плаво и ањонске боје реактивна плава 19. Добијени резултати потврђују да синтетисани графитно-доминантни композити са уделима металних оксида представљају економичне, одрживе и функционалне материјале са значајним потенцијалом за примену у третману обојених отпадних вода, и показују да избор металног оксида одређује селективност композита према типу полутанта.</p> |
| Датум прихватања теме, ДП: | 14. 09. 2022. |
| Датум одбране, ДО: | } |
| Чланови комисије, КО: | <p>Председник: ----- Члан: ----- Члан: ----- Члан: ----- Члан, ментор:</p> |



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

KEY WORDS DOCUMENTATION

| | |
|---|---|
| Accession number, ANO : | |
| Identification number, INO : | |
| Document type, DT : | monograph |
| Type of record, TR : | textual / graphic |
| Contents code, CC : | doctoral dissertation |
| Author, AU : | Katarina D. Stepić |
| Mentor, MN : | Aleksandra R. Zarubica |
| Title, TI : | Composite materials based on metal oxides and graphite derivatives: synthesis, characterization and application |
| Language of text, LT : | Serbian |
| Language of abstract, LA : | English |
| Country of publication, CP : | Serbia |
| Locality of publication, LP : | Serbia |
| Publication year, PY : | 2026 |
| Publisher, PB : | author's reprint |
| Publication place, PP : | Niš, Višegradska 33. |
| Physical description, PD : <small>(chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)</small> | 10 chapters, 181 pages, 210 references, 22 tables, 43 figures, 62 appendices |
| Scientific field, SF : | Chemistry |
| Scientific discipline, SD : | Applied chemistry |
| Subject/Key words, S/KW : | graphite composite, metal oxides, chemical modification, sorption, photocatalysis, methylene blue, reactive blue 19, sorption equilibrium, kinetics |
| UC | 546.7+546.26-162]:66.017(043) |
| Holding data, HD : | library |
| Note, N : | This dissertation is a part of the research performed within the Project of the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia: 451-03-33/2026-03/20012. The experimental part of this thesis was done in the Laboratory for Applied and Environmental chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš. Some of the analyzes of material characterization were done at the Institute of General and Physical Chemistry, University of Belgrade, the Materials Science Laboratory, Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, and the Faculty of Technology in Leskovac, University of Niš. |

| | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|---------|--|---------|--|---------|--|-----------------|--|--|
| Abstract, AB : | <p>The aim of this doctoral dissertation was to develop composites based on graphite and its derivatives, modified with TiO₂, ZrO₂, and ZnO oxides, for application in the sorption removal and photocatalytic degradation of textile dyes from aqueous solutions. The base graphite material was synthesized by a modified Hummers-Offeman method using waste graphite powder, while the metal oxide composites were prepared by a modified sol-gel method followed by reflux treatment. The synthesized materials were characterized by SEM, XRD, FTIR, N₂ adsorption/desorption analysis, and acid-base analysis, confirming that modification with metal oxides led to enhanced surface development, changes in pore structure and surface properties, as well as the formation of functional bonds between the graphite matrix and the oxide phases. The applicability of the obtained materials was examined in the processes of sorption and photocatalysis of the cationic dye Methylene Blue and the anionic dye Reactive Blue 19. The obtained results confirm that the synthesized graphite-dominant composites containing metal oxides represent cost-effective, sustainable, and functional materials with significant potential for application in the treatment of dye-contaminated wastewater and show that the choice of metal oxide dopant determines the selectivity of the composites toward the type of pollutant.</p> | | | | | | | | | | |
| Accepted by the Scientific Board on, ASB : | 14. 09. 2022. | | | | | | | | | | |
| Defended on, DE : | | | | | | | | | | | |
| Defended Board, DB : <table border="0" style="margin-left: 20px;"> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">President:</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">Member:</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">Member:</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">Member:</td> <td></td> </tr> <tr> <td style="border-bottom: 1px solid black;">Member, Mentor:</td> <td></td> </tr> </table> | President: | | Member: | | Member: | | Member: | | Member, Mentor: | | |
| President: | | | | | | | | | | | |
| Member: | | | | | | | | | | | |
| Member: | | | | | | | | | | | |
| Member: | | | | | | | | | | | |
| Member, Mentor: | | | | | | | | | | | |

Eksperimentalni deo doktorske disertacije urađen je u laboratorijama Katedre za primenjenu hemiju i hemiju životne sredine, na Departmanu za hemiju Prirodno - matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, u okviru istraživačkih projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije: 451-03-33/2026-03/200124. Neke od analiza karakterizacije materijala su vršene na Institutu za opštu i fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, Laboratoriji za materijale Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu i Tehnološkom fakultetu u Leskovcu, Univerziteta u Nišu.

Neizmernu zahvalnost dugujem svojoj mentorki profesorki dr Aleksandri Zarubici na savetima i nesebičnoj stručnoj pomoći i podršci koju mi je pružila tokom izrade ove disertacije. Podjednako se zahvaljujem i višem naučnom saradniku dr Radomiru Ljupkoviću, koji ima podjednake zasluge za mentorstvo i izradu ovog doktorata, na nesebičnom ulaganju svog znanja, iskustva i vremena u svim fazama izrade ove doktorske disertacije. Hvala Vam.

Zahvaljujem se članovima Komisije: dr Aleksandru Bojiću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, dr Marjanu Ranđeloviću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu i dr Milošu Marinkoviću, višem naučnom saradniku na Institutu za opštu i fizičku hemiju u Beogradu, na korisnim savetima, pomoći i sugestijama tokom izrade ove disertacije.

Dragoj kolegini dr Jovani Ickovski i kolegi dr Slobodanu Ćiriću zahvaljujem se na neizmernoj podršci, dugogodišnjem prijateljstvu i svemu što su za mene učinili. Hvala vam.

Posebnu zahvalnost dugujem roditeljima i sestri na podršci, pomoći i razumevanju tokom školovanja.

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | Uvod | 1 |
| 2 | Teorijske osnove..... | 6 |
| 2.1 | Grafit i derivati grafita..... | 6 |
| 2.1.1 | Grafit..... | 6 |
| 2.1.2 | Grafen | 8 |
| 2.1.3 | Grafit-oksidi..... | 9 |
| 2.1.4 | Modifikovani grafitni materijali | 10 |
| 2.2 | Zagađenje voda sintetičkim bojama i drugim polutantima | 11 |
| 2.2.1 | Metilen plavo..... | 13 |
| 2.2.2 | Reaktivna plava 19 | 14 |
| 2.3 | Tretmani prečišćavanja voda..... | 16 |
| 2.4 | Sorpcioni procesi | 18 |
| 2.4.1 | Sorpcione izoterme | 19 |
| 2.4.1.1 | Lengmirova sorpciona izoterma | 20 |
| 2.4.1.2 | Frojdlihova sorpciona izoterma | 22 |
| 2.4.1.3 | Dubinina-Raduškevičeva sorpciona izoterma | 23 |
| 2.4.1.4 | Temkinova sorpciona izoterma..... | 24 |
| 2.4.2 | Sorbenti u tretmanima prečišćavanja voda..... | 24 |
| 2.5 | Fotokatalitički procesi | 26 |
| 2.5.1 | Kinetika fotokatalitičkih procesa..... | 28 |
| 2.5.2 | Fotokatalizatori u tretmanima prečišćavanja voda | 30 |
| 3 | Eksperimentalni deo | 32 |
| 3.1 | Sinteza kompozita na bazi grafita..... | 32 |
| 3.1.1 | Sinteza grafitnog materijala..... | 32 |
| 3.1.2 | Sinteza GO-TiO ₂ kompozita..... | 33 |
| 3.1.3 | Sinteza GO-ZrO ₂ kompozita | 34 |
| 3.1.4 | Sinteza GO-ZnO kompozita | 35 |
| 3.2 | Karakterizacija kompozita..... | 35 |
| 3.2.1 | Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)..... | 36 |
| 3.2.2 | Rendgenska difrakciona analiza (XRD)..... | 36 |
| 3.2.3 | Adsorpcija/desorpcija azota..... | 36 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.2.4 | Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR) | 37 |
| 3.3 | Određivanje pH vrednosti suspenzije i pH nultog naelektrisanja..... | 37 |
| 3.4 | Ispitivanje sorpcione efikasnosti kompozita..... | 38 |
| 3.4.1 | Uticaj kontaktnog vremena..... | 38 |
| 3.4.2 | Uticaj početne koncentracije boje..... | 39 |
| 3.4.3 | Uticaj doze sorbenta | 39 |
| 3.5 | Ispitivanje fotokatalitičke efikasnosti kompozita | 39 |
| 3.5.1 | Uticaj kontaktnog vremena..... | 41 |
| 3.5.2 | Uticaj početne koncentracije boje..... | 41 |
| 3.5.3 | Uticaj doze sorbenta | 41 |
| 4 | Rezultati i diskusija | 42 |
| 4.1 | Fizičko-hemijska karakterizacija kompozita na bazi grafita | 42 |
| 4.1.1 | Morfološke karakteristike sintetisanih materijala..... | 42 |
| 4.1.2 | Strukturne osobine sintetisanih materijala..... | 45 |
| 4.1.3 | Teksturalne karakteristike materijala na bazi grafita..... | 46 |
| 4.1.4 | Površinska svojstva sintetisanih materijala na bazi grafita | 51 |
| 4.1.5 | Acido-bazna analiza sintetisanih materijala | 54 |
| 4.2 | Sorpciona primena sintetisanih materijala za uklanjanje boja..... | 56 |
| 4.2.1 | Uticaj kontaktnog vremena..... | 57 |
| 4.2.2 | Uticaj početne koncentracije boje..... | 61 |
| 4.2.3 | Uticaj doze (količine) sorbenta..... | 64 |
| 4.3 | Izoterme sorpcionih procesa | 68 |
| 4.4 | Poređenje literaturno dostupnih podataka sa dobijenim rezultatima sorpcionih procesa.. | 78 |
| 4.5 | Fotokatalitička primena sintetisanih kompozita za degradaciju boja | 81 |
| 4.5.1 | Uticaj kontaktnog vremena..... | 82 |
| 4.5.2 | Uticaj početne koncentracije boje..... | 83 |
| 4.5.3 | Uticaj doze (količine) fotokatalizatora | 89 |
| 4.6 | Kinetika fotokatalitičkih procesa..... | 95 |
| 4.7 | Poređenje literaturno dostupnih podataka sa dobijenim rezultatima fotokatalitičkih procesa | 99 |
| 5 | Zaključak | 103 |

| | | |
|----|-------------------------|-----|
| 6 | Summary..... | 107 |
| 7 | Prilog | 111 |
| 8 | Reference | 148 |
| 9 | Biografija..... | 171 |
| 10 | Bibliografija..... | 173 |
| | Izjave o autorstvu..... | 179 |

Uvod

1 Uvod

Kontinuirani rast industrijskih aktivnosti u svetskim razmerama predstavlja jedan od glavnih uzroka zagađenja voda, koje nastaje kao posledica ispuštanja velikih količina industrijskih otpadnih voda u životnu sredinu. Ove otpadne vode često sadrže različite vrste zagađujućih supstanci, uključujući teške metale i širok spektar organskih jedinjenja. Među navedenim zagađivačima, posebno se izdvajaju boje i njihovi derivati, koji se pretežno ispuštaju u otpadne vode iz industrije proizvodnje boja i tekstilne industrije. Prema dostupnim podacima, ovi zagađivači predstavljaju drugi najveći izvor zagađenja voda, odmah nakon poljoprivrede (Pearce i sar., 2003).

Složena aromatična struktura boja čini ih izrazito otpornim na biodegradaciju, dok istovremeno pokazuju visok stepen stabilnosti prema fotodegradaciji i konvencionalnim hemijskim tretmanima (Prasad i sar., 2020). Pored toga, pojedine boje, kao i njihovi produkti razgradnje, mogu ispoljavati toksična, mutagena i kancerogena svojstva, što ih čini posebno opasnim zagađivačima sa dugoročnim negativnim uticajem na vodene ekosisteme. Imajući u vidu da prisustvo boja u otpadnim vodama predstavlja ozbiljan problem ne samo zbog njihovog štetnog dejstva na životnu sredinu, već i zbog potencijalno negativnih efekata po zdravlje ljudi (Forgacs i sar., 2004), njihovo uklanjanje je od ključnog značaja, po mogućstvu pre ispuštanja otpadnih voda u prirodne recipijente.

Postoji veliki broj metoda koje se primenjuju u tretmanu prečišćavanja otpadnih voda, kao što su ultrafiltracija (Zaghbani i sar., 2007), oksidacija (Matsunaga i Inagaki, 2006), biodegradacija (Ong i sar., 2005), fotokatalitička degradacija (Rauf i sar., 2010) i sorpcioni procesi (Liu i sar., 2010). Ove metode se međusobno razlikuju u pogledu efikasnosti, operativnih uslova, ekonomičnosti i mogućnosti primene u industrijskim razmerama. Među navedenim tehnikama, sorpcija se ističe kao jedan od najjednostavnijih i najekonomičnijih procesa, koji rezultira visokom efikasnošću. Efikasnost svakog sorpcionog procesa u najvećoj meri zavisi od fizičko-hemijskih svojstava primenjenog sorbenta, a bitna karakteristika ovog procesa je što se sorbent može relativno lako ukloniti iz sistema nakon završenog tretmana (Rafatullah i sar., 2010).

U savremenim sistemima za prečišćavanje voda, primena ultraljubičastog zračenja predstavlja jednu od najefikasnijih metoda dezinfekcije, sa efikasnošću koja dostiže približno 99,99%. Pored toga, heterogena fotokataliza se pokazala kao izuzetno efikasna metoda za tretman otpadnih voda, naročito u uklanjanju organskih zagađujućih supstanci. Obzirom na to da fotokatalizatori mogu da iniciraju reakcije razgradnje organskih zagađujućih supstanci pod dejstvom UV ili sunčevog zračenja, bez upotrebe dodatnih hemikalija i bez stvaranja hemijskog otpada, fotokatalitičke reakcije se smatraju održivim i ekološki prihvatljivim metodama za prečišćavanje voda. Primena fotokatalitičkih metoda omogućava potpunu mineralizaciju organskih polutanata do netoksičnih krajnjih produkata, kao što su ugljenik(IV)-oksid, voda i mineralne soli, čime se izbegava pojava sekundarnog zagađenja. Dodatne prednosti ovih procesa uključuju mogućnost višestruke upotrebe istog katalizatora, kao i njegovo brzo i jednostavno odvajanje iz reakcione sredine nakon završenog fotokatalitičkog ciklusa, što doprinosi ekonomskoj isplativosti i ekološkoj održivosti njihove primene.

U postojećoj naučnoj literaturi može se naći veliki broj istraživanja koji se odnose na razvoj i primenu potencijalnih sorbenata i fotokatalizatora u procesima uklanjanja i razgradnje različitih vrsta polutanata iz otpadnih voda. Posebna pažnja u poslednjim decenijama posvećena je nanomaterijalima, imajući u vidu intenzivan razvoj tehnologije nanomaterijala, kao i sve širu primenu ovih materijala u sistemima za prečišćavanje otpadnih voda. Brojne studije ukazuju na značajnu efikasnost nanomaterijala u uklanjanju metalnih jona (Rao i sar., 2007), antibiotika (Zhou i Liu, 2020) i organskih boja (Yao i sar., 2010). U okviru sorpcionih procesa, korišćen je širok spektar materijala, uključujući komercijalni aktivni ugalj, različite vrste biomase, kao i agro-industrijske otpadne materijale, koji se ističu kao nekonvencionalni, ekonomski isplativi sorbenti sa zadovoljavajućim performansama (Crini, 2006). Posebno je zabeležena primena grafita i njegovih derivata, kao što su grafen i grafit-oksid, za uklanjanje brojnih polutanata iz vodenih sredina. Ovi materijali omogućavaju ekonomične i efikasne sorpcione procese, pri čemu se mogu primenjivati direktno kao sorbenti, bez potrebe za složenim postupcima modifikacije (Nupearachchi i sar., 2017).

Heterogeni fotokatalizatori na bazi poluprovodničkih metalnih oksida, kao što su TiO_2 , ZnO , SnO_2 , ZrO_2 , izdvojili su se kao izuzetno efikasni materijali za prečišćavanje vode i vazduha. Ovi materijali su pokazali visoku efikasnost u razgradnji mnogobrojnih organskih

polutanata, pri čemu se složena organska jedinjenja transformišu u manje toksične ili potpuno mineralizovane produkte (Khan i sar., 2019). U poslednje vreme, posebna pažnja posvećena je primeni poluprovodničkih fotokatalizatora modifikovanih grafit-oksdom i grafen-oksdom za fotodegradaciju organskih boja, fotokatalitičko razlaganje vode sa izdvajanjem vodonika, kao i fotoredukciju CO₂ u ugljovodonična goriva. Povoljna fizičko-hemijska svojstva grafit-oksida, uključujući veliku specifičnu površinu i sposobnost efikasnog razdvajanja fotogenerisanih nosioca naelektrisanja, značajno doprinose povećanoj aktivnosti i stabilnosti ovih fotokatalitičkih sistema (Lei i sar., 2018).

Brojne naučne studije ukazuju na dopiranje metalnih oksida grafitom i derivatima (grafenom i grafit-oksdom), pri čemu se metalni oksid (na primer TiO₂ ili ZrO₂) ističe kao osnovni materijal čija modifikacija značajno doprinosi poboljšanju performansi. Ovakav pristup se uglavnom zasniva na korišćenju metalnog oksida kao dominantne faze, dok su grafitni materijali prisutni u manjim udelima radi poboljšanja generalne efikasnosti. Nasuprot tome, u ovom radu primenjen je drugačiji pristup, koji podrazumeva sintezu kompozitnog materijala u kome grafit sa udelom svojih derivata predstavlja dominantnu komponentu, dok je metalni oksid (TiO₂, ZrO₂ i ZnO) zastupljen u znatno manjem masenom udelu (približno 20,00%). Cilj ovakvog pristupa bio je razvoj ekonomičnog materijala sposobnog za efikasno uklanjanje/razgradnju organskih boja iz vodenih sredina, uz primenu jednostavnijeg i ekonomičnijeg postupka sinteze, kao i upotrebu pristupačnih polaznih sirovina.

Predmet naučnog istraživanja ove doktorske disertacije je sinteza novih materijala na bazi grafita i njegovih derivata (grafena i grafit-oksida) za prečišćavanje otpadnih i prirodnih voda od različitih katjonskih i anjonskih tekstilnih boja primenom sorpcionih i fotokatalitičkih procesa. Osnovni grafitni materijal biće sintetisan modifikovanom Hamers-Ofemanovom metodom (Hummers i Offeman, 1958), koristeći otpadnu sirovinu dobijenu pri proizvodnji guma kao prekursor. Kako bi se dobio materijal poboljšane fotokatalitičke efikasnosti, biće izvršena modifikacija osnovnog grafitnog materijala korišćenjem sledećih metalnih oksida: TiO₂, ZrO₂ i ZnO, primenom modifikovane sol-gel metode praćene refluks tretmanom.

Kako bi se ispitala teksturalna, površinska, strukturna i morfološka svojstva, od kojih zavisi sorpciona i fotokatalitička aktivnost pomenutih materijala, biće izvršena kompletna

fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanih materijala. Najbitnija svojstva koja će biti ispitana su specifična površina, veličina čestica, kao i dimenzije i zapremina pora. Takođe, biće urađena i acido-bazna analiza sintetisanih materijala, korišćenjem drift metode za izračunavanje.

Efikasnost sintetisanih materijala biće ispitana u reakcijama uklanjanja i degradacije i/ili konverzije katjonske boje metilen plavo (MP) i anjonske boje reaktivna plava 19 (RP 19) u vodenim model sistemima. Optimalni uslovi za pomenute procese biće određivani variranjem pojedinih parametara procesa, kao što su kontaktno vreme, početna koncentracija rastvora boje i doza (količina) sorbenta/fotokatalizatora.

Naučni ciljevi postavljeni u ovoj doktorskoj disertaciji su sledeći:

- Sinteza jeftinog, ekološki prihvatljivog materijala na bazi grafita i njegovih derivata (grafena i grafit-oksida) sa izraženim sorpcionim i fotokatalitičkim svojstvima, primenom lako dostupnih i jeftinih prekursora;
- Definisane najoptimalnijih parametara sorpcionog i fotokatalitičkog procesa uklanjanja/razgradnje MP i RP 19 boja;
- Mogućnost uspešne primene sintetisanih materijala u realnim uslovima zagađenja voda.

Uzimajući u obzir predmet istraživanja, kao i navedene ciljeve ove doktorske disertacije, definisani su sledeći program i metodologija istraživanja:

- Sinteza sorbenata i fotokatalizatora na bazi grafita i njegovih derivata, kao i dalja modifikacija ovog materijala odabranim metalnim oksidima (TiO_2 , ZrO_2 i ZnO) primenom modifikovane sol-gel metode;
- Fizičko-hemijska karakterizacija dobijenih materijala primenom različitih metoda za određivanje teksturalnih, površinskih, strukturnih, i morfoloških svojstava, kao i acido-baznih osobina;
- Primena sintetisanih sorbenata i fotokatalizatora za uklanjanje/razgradnju odabranih katjonskih i anjonskih polutanata iz vodenih rastvora i optimizacija parametara sorpcije i fotokatalize: uticaj kontaktnog vremena, uticaj početne koncentracije rastvora boje i uticaj doze (količine) sorbenta;

- Upoređivanje efikasnosti uklanjanja i razgradnje MP i RP 19 boja korišćenjem tri različita materijala: kompozita na bazi grafita i njegovih derivata (grafena i grafit-oksida) modifikovanih TiO_2 , ZrO_2 i ZnO oksidima.

Teorijske osnove

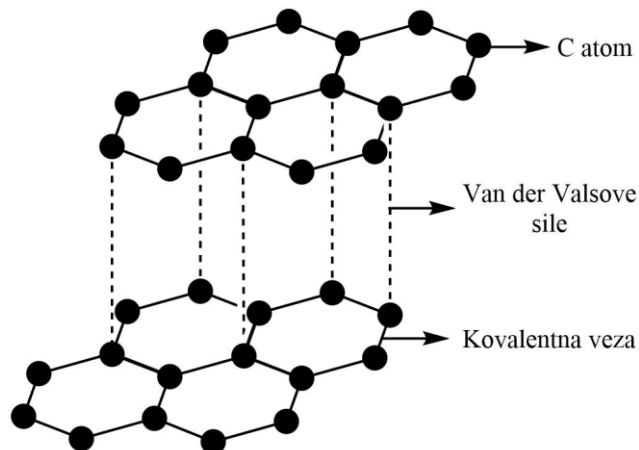
2 Teorijske osnove

2.1 Grafit i derivati grafita

Grafit, kao slojevita alotropska modifikacija ugljenika, karakteriše se izrazito dobrom električnom i toplotnom provodljivošću, kao i značajnom hemijskom stabilnošću, što ga svrstava u jednu od ključnih baza za razvoj naprednih funkcionalnih materijala i objašnjava njegovu široku primenu u energetici, elektronici i katalizi. Njegovi derivati, uključujući grafen, grafit-oksidi (GO), grafen-oksidi (GrO) i redukovani grafen-oksidi (rGrO), predstavljaju funkcionalno modifikovane oblike sa unapređenim površinskim i hemijskim svojstvima. Zbog jedinstvene kombinacije visoke površine, mogućnosti hemijske modifikacije i efikasnog transporta naelektrisanja, grafit i njegovi derivati imaju značajnu ulogu u savremenim istraživanjima i primenama, uključujući sorpciju polutanata iz vodenih sistema i integraciju u heterogene fotokatalitičke kompozite za efikasniju razgradnju polutanata (Lü i sar., 2013; Kumar i sar., 2023).

2.1.1 Grafit

Grafit predstavlja termodinamički najstabilniju alotropsku modifikaciju ugljenika (C) pri standardnim uslovima, koju karakteriše slojevita kristalna struktura izgrađena od heksagonalno raspoređenih atoma ugljenika u sp^2 hibridizaciji koji su povezani jakim kovalentnim vezama. Interakcije između susednih slojeva grafita postižu se slabim Van der Valsovim silama, što rezultuje izraženom anizotropijom mehaničkih, električnih i toplotnih svojstava. Ovakva struktura grafita prikazana na Slici 1 direktno utiče na sposobnost interkalacije jona i molekula između grafenskih slojeva, što je od ključnog značaja za primenu grafita u elektrohemijskim sistemima i funkcionalnim kompozitima. U grafitu su atomi ugljenika unutar jednog sloja čvrsto povezani σ -vezama, dok su susedni slojevi međusobno slabije povezani π -interakcijama. Interkalacija podrazumeva ugradnju stranih molekula između slojeva grafita, pri čemu dolazi do povećanja međuslojnog rastojanja bez narušavanja same strukture slojeva (Chung, 2002).



Slika 1. Struktura grafita.

Grafit se u prirodi javlja kao mineral autohtonog porekla i nastaje pretežno geološkim procesima u metamorfnim i magmatskim stenama. U zavisnosti od uslova formiranja, u prirodi se mogu naći ljuspasti (flake), žilni (vein) i amorfni (mikrokristalni) grafrit, koji se razlikuju po stepenu kristaličnosti, čistoći i morfologiji (Tamashausky, 1998).

Anizotropija grafita je fundamentalno svojstvo koje proizilazi iz njegove heksagonalne, slojevite kristalne strukture, gde su atomi ugljenika unutar grafenskih ravni povezani jakim kovalentnim sp^2 vezama, dok su međuslojne interakcije znatno slabije van der Valsove prirode. Ova znatna razlika u jačini vezivanja dovodi do primetnih razlika u električnoj, toplotnoj i mehaničkoj provodljivosti u ravni slojeva u odnosu na pravac normalan na slojeve. Kao posledica toga, grafrit pokazuje visoku elektronsku mobilnost i toplotnu provodljivost paralelno grafenskim ravnima, dok su transportna i mehanička svojstva u osi koja se poklapa sa pravcem delovanja Van der Valsovih sila (pravac normalan na slojeve) znatno ograničena, što predstavlja ključnu osobinu za njegovu primenu i modelovanje u hemiji i nauci o materijalima (Shulyak i sar., 2024). Zbog odsustva reaktivnih funkcionalnih grupa i visoke energije C–C veza, grafrit pokazuje nisku reaktivnost prema većini kiselina, baza i rastvarača pri sobnim i umerenim temperaturama. Oksidacija i hemijska degradacija grafita postaju značajne tek pri povišenim temperaturama ili u prisustvu jakih oksidacionih sredstava, što ga čini pogodnim materijalom za primenu u agresivnim hemijskim i elektrohemijskim okruženjima (Shivananda i sar., 2023).

Uzimajući u obzir strukturu grafita, njegovu hemijsku inertnost, termičku stabilnost i električnu provodljivost, kao najznačajnije oblasti primene grafita mogu se izdvojiti:

elektrohemija, gde se koristi kao elektrodni materijal u elektrohemijskim ćelijama (uključujući litijum-jonske baterije, superkondenzatore i elektrokatalitičke sisteme), industrija maziva i konstruktivnih materijala, kao i sirovina za razvoj savremenih ugljeničnih nanomaterijala. Još jedna značajna primena grafitnih materijala, ispitivana u ovoj doktorskoj disertaciji jeste primena u sorpcionim procesima, kao efikasan sorbent za uklanjanje raznih organskih i neorganskih polutanata iz vodene sredine zbog velike specifične površine, slojevite strukture i hemijske stabilnosti. Ova svojstva grafita čine ga pogodnim za primenu u prečišćavanju otpadnih voda i tretmanima industrijskih otpadnih tokova, dok istovremeno njegova termička i hemijska stabilnost omogućavaju regeneraciju i višekratnu upotrebu (Yap i sar., 2021; Hu i sar., 2022).

2.1.2 Grafen

Grafen predstavlja revolucionaran dvodimenzionalni materijal današnjice koji je sastavljen od jednog sloja atoma ugljenika raspoređenih u heksagonalnoj sp^2 mreži, čime ostvaruje izuzetno visoku specifičnu površinu i jedinstvene fizičko-hemijske osobine. Heksagonalna jedinica grafena sastoji se od dve ekvivalentne podrešetke atoma ugljenika, spojenih sigma (σ) vezama sa dužinom C–C veze od 0,142 nm (Avouris i Dimitrakopoulos, 2012). Njegova struktura omogućava delokalizaciju π -elektrona iznad i ispod ravni, što dovodi do izuzetno visoke električne i termičke provodljivosti (Geim i Novoselov, 2007). Najznačajnije rezultate u oblasti istraživanja grafena je dobio Konstantin Novoselov, koji je 2004. godine uspešno izolovao i primenom različitih eksperimentalnih tehnika detaljno okarakterisao monosloj grafena dobijen metodom eksfolijacije (Novoselov i sar., 2004), za šta je zajedno sa svojim saradnikom Andrejem Gejmom dobio Nobelovu nagradu za fiziku 2010. godine.

Kao najtanji poznati materijal, grafen pokazuje visoku mehaničku čvrstoću i fleksibilnost, kao i mogućnost površinske funkcionalizacije, što ga čini jednim od najproučavanih nanomaterijala u savremenoj nauci (Alves i sar., 2024). U prirodi se ne nalazi kao slobodan jednoslojni materijal, već je strukturna osnova grafita gde su slojevi grafena naslagani jedni na druge (Vaughan, 2019). Ove navedene osobine omogućavaju primenu grafena u različitim kompozitnim materijalima, uređajima kao što su baterije i superkondenzatori, sensorima, elektronici i biomedicinskim sistemima (Ren i Cheng, 2014).

Posebno se ističe primena materijala na bazi grafena kao sorbenata u oblasti sanacije otpadnih voda i uklanjanja polutanata iz vodenih sredina, jer velika specifična površina i mogućnost hemijske funkcionalizacije omogućavaju efikasno vezivanje i uklanjanje širokog spektra organskih i neorganskih polutanata iz vodenih rastvora. (Li i sar., 2024). Takođe je sve značajnija njihova primena kao sastavni deo fotokatalitičkih sistema zahvaljujući njihovim jedinstvenim optičkim, električnim i površinskim svojstvima. Dopiranje grafena sa poluprovodničkim fotokatalizatorima dovodi do poboljšane separacije fotogenih elektronsko-šupljinskih parova, što je ključno za efikasnost fotokatalitičkih reakcija, uključujući degradaciju organskih polutanata. U ovim heterogenim kompozitima grafen smanjuje rekombinaciju nosilaca naelektrisanja i produžava vreme njihove interakcije sa adsorbovanim molekulima na površini katalizatora, što doprinosi većoj fotokatalitičkoj aktivnosti (Ahmed i Mohamed, 2023).

2.1.3 Grafit-oksidi

Grafit-oksidi su oksidovani derivati grafita, sastavljeni od jednog sloja ugljenikovih atoma raspoređenih u heksagonalnu rešetku, ali sa značajnim brojem kiseoničnih funkcionalnih grupa (kao što su hidroksilne, epoksidne i karboksilne grupe) vezanih za površinu i ivice dvodimenzionalne heksagonalne mreže. Ovakva struktura značajno utiče na njegovu hemijsku reaktivnost, disperzibilnost u polarnim rastvaračima i interakciju s drugim materijalima, čime grafit-oksidi postaju veoma pogodni za sintezu kompozita i modifikovanih struktura (Lee i sar., 2010). Značajna osobina grafit-oksida je visoka specifična površina, koja u kombinaciji sa funkcionalnim grupama prisutnim na površini omogućava efikasnu adsorpciju molekula i jona, dok se njegove mehaničke osobine, kao što su fleksibilnost i čvrstoća, mogu dalje modifikovati promenom stepena oksidacije i dodatnim modifikacijama sa drugim materijalima (Zhan i sar., 2025).

Kompoziti na bazi grafit-oksida se intenzivno istražuju za razgradnju polutanata u otpadnim vodama, sintezu vodonika fotokatalitičkim putem i fotoredukciju ugljen-dioksida. Kao što je slučaj i sa grafitom, primena grafit-oksida ili njegovih kompozita rezultira smanjenjem rekombinacije zbog poboljšane separacije fotogenih elektronsko-šupljinskih parova, što povećava efikasnost fotokatalitičkih reakcija pod UV i vidljivom svetlošću. Sve je značajnija

upotreba ovog materijala u membranskim, elektrohemijskim i biomedicinskim sistemima, zbog povoljne termičke i hemijske stabilnosti i optičkih karakteristika (Jeong i sar., 2009).

Glavni postupci za sintezu grafen-oksida (GrO) ili grafit-oksida (GO) zasnivaju se na hemijskoj oksidaciji i eksfolijaciji grafita, primenom Brodijeve (Brodie, 1859), Štaudenmajerove (Staudenmaier, 1898) ili Hamersove metode (Hummers i Offeman, 1958), kao i njihovih modifikacija. Bendžamin Brodi (Benjamin Brodie) je prvi pokazao da oksidaciona smeša kalijum-hlorata i azotne kiseline omogućava dobijanje grafen-oksida koristeći odgovarajuće grafitne izvore. Nakon toga, Ludvig Štaudenmajer (Ludwig Staudenmaier) je unapredio postupak zagrevanjem grafita u smeši sumporne kiseline, azotne kiseline i kalijum-hlorata. Kasnije su Vilijam Hamers (William Hummers) i Ričard Ofeman (Richard Offeman) razvili praktičniju i bezbedniju metodu sinteze, zasnovanu na oksidaciji grafita u prisustvu koncentrovane sumporne kiseline i kalijum-permanganata, koja je danas najčešće primenjivana metoda za dobijanje grafit-oksida i grafen-oksida.

2.1.4 Modifikovani grafitni materijali

Grafitni materijali, uključujući njihove dvodimenzionalne i oksidovane derivate grafen i grafit-oxid/grafen-oxid, predstavljaju izuzetno pogodne nosače za izradu hibridnih sorbenata i fotokatalizatora za prečišćavanje voda, zahvaljujući velikoj specifičnoj površini, prisustvu površinskih funkcionalnih grupa (posebno kod grafit-oksida) i izraženoj sposobnosti adsorpcije aromatičnih zagađivača putem π - π interakcija i elektrostatičkih sila (Jaramillo-Fierro i Cuenca, 2024). Kompoziti u kojima je grafitni materijal dopiran određenim masenim procentom poluprovodničkih metalnih oksida, kao što su TiO_2 , ZrO_2 i ZnO oksidi koji su predmet ove doktorske disertacije, omogućavaju veću efikasnost u sorpcionim i fotokatalitičkim procesima u odnosu na nemodifikovani materijal.

Grafitna faza obezbeđuje brzo predkoncentrisanje boje na površini, dok metal-oksidna faza pod dejstvom UV i vidljivog zračenja generiše reaktivne oksidacione vrste i inicira oksidativni raspad hromofora i dalju degradaciju (Wang i sar., 2019; Lu i sar., 2021). Dopiranje grafitnih materijala koristeći poluprovodničke metalne okside može značajno unaprediti performanse čistih metalnih oksida, poznatih po svojoj primeni u fotokatalizi, poboljšanjem fotokatalitičke aktivnosti, stabilnosti i mogućnosti ponovne upotrebe. Visoka poroznost grafitnog

materijala, zajedno sa njegovom efikasnom sposobnošću transporta naelektrisanja, doprinosi boljoj separaciji elektronsko-šupljinskih parova, smanjenjem vremena rekombinacije i efikasnijem prenosu fotogenerisanih nosilaca naelektrisanja. Takođe, grafen-oksidi može delovati kao fotosenzibilizator, efikasno apsorbujući širi deo spektra svetlosti i prenoseći elektrone na nanočestice metalnih oksida, čime se poboljšava ukupna fotokatalitička efikasnost (Zak i sar., 2026; Orтели i sar., 2025). Kompoziti grafita i njegovih derivata dopirani metalnim oksidima predstavljaju multifunkcionalne materijale sa izraženim sinergijskim efektom sorpcije i fotokatalize, što ih čini perspektivnim materijalima za efikasan i održiv tretman uklanjanja polutanata iz vodenih sistema.

2.2 Zagađenje voda sintetičkim bojama i drugim polutantima

Voda predstavlja jedan od osnovnih resursa neophodnih za život svih živih organizama na Zemlji. Zbog ograničenih dostupnih količina upotrebljive vode na planeti, neophodno je preduzimanje mera za sprečavanje ili smanjenje zagađenja voda uzrokovanih različitim polutantima. Jedan od glavnih izvora zagađenja voda potiče od industrijskih otpadnih voda, koje se, usled neefikasnih metoda prečišćavanja ili potpunog izostanka ovih tretmana, direktno ispuštaju u izvore pitke i površinske vode, što dovodi do značajnog povećanja nivoa zagađenja (Saikam i sar., 2023).

Zagađenje voda predstavlja globalni problem koji ozbiljno ugrožava kvalitet dostupnih vodenih resursa i biodiverzitet, kao i zdravlje ljudi i drugih živih bića. Antropogene aktivnosti kao što su industrijska proizvodnja, urbanizacija, poljoprivreda i nepovoljna praksa upravljanja otpadnim vodama doprinose značajnom povećanju zagađenja, pri čemu se više od 80% otpadnih voda širom sveta ispušta u vodene tokove bez adekvatnog tretmana, što dodatno pogoršava stanje voda i dovodi do široko rasprostranjenih zdravstvenih i ekoloških posledica (Lin i sar., 2022; Sahoo i Goswami, 2024).

Glavni izvori zagađenja voda obuhvataju širok spektar industrijskih aktivnosti, uključujući preradu metala, hemijsku i petrohemijsku industriju, tekstilnu i kožnu proizvodnju, proizvodnju papira i celuloze, elektronsku i automobilsku industriju, kao i preradu nafte i farmaceutske proizvodnje, koje generišu različite toksične organske i neorganske otpadne

materije (Singh i sar., 2024). Pored toga, intenzivna upotreba pesticida i mineralnih đubriva u poljoprivredi doprinosi ispuštanju nutrijenata poput nitrata i fosfata u vodene tokove, što izaziva eutrofikaciju i degradaciju vodenih ekosistema. Pored navedenog, komunalne otpadne vode iz domaćinstava, kanalizacionih sistema i neadekvatno tretiranih sanitarnih objekata doprinose unošenju mikrobnih patogena, farmaceutskih rezidua i organskih materija u vodene tokove (Lin i sar., 2022).

Sintetičke boje predstavljaju organska jedinjenja koja se široko koriste u tekstilnoj, gumarskoj, papirnoj, plastičnoj, prehrambenoj i štamparskoj industriji. Zbog složene molekulske strukture, često aromatične, mnoge boje odlikuju se visokim stepenom stabilnosti i mogu ostati u životnoj sredini duži vremenski period nakon ispuštanja bez tretmana, što dovodi do dugotrajnog zagađenja voda. Jedan od najznačajnijih problema ovakvih polutanata je njihov toksični, kancerogeni i mutageni potencijal, uz činjenicu da se oni teško razgrađuju pod uticajem temperature, svetlosti i mikroorganizama. Tokom samog procesa bojenja, izgubi se i do 15% upotrebljenih boja, što čini njihovo uklanjanje iz otpadnih voda ključnim delom procesa u okviru tretmana voda (Kyzas i sar., 2018).

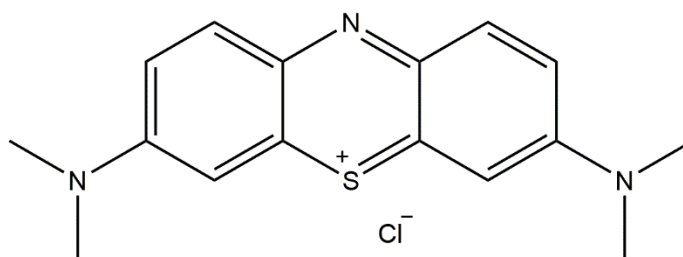
Prisutnost sintetičkih boja u vodama dovodi do njihove intenzivne obojenosti, što utiče na apsorpciju i refleksiju sunčevog zračenja i smanjuje prodor svetlosti kroz vodu, narušava fotosintetsku aktivnost vodenih biljaka i mikroalgi, povećava hemijsku i biološku potrebu za kiseonikom i dovodi do smanjenog procenta kiseonika prisutnog u vodi, što nepovoljno utiče na opstanak riba i drugih akvatičnih organizama (Soni i sar., 2025). Prisustvo sintetičkih boja takođe dovodi do stvaranja intenzivno obojenog sloja u površinskom sloju vode, što dovodi do gore pomenutih posledica (Ali i sar., 2023).

Sintetičke boje i njihovi proizvodi koji nastaju tokom razgradnje često pokazuju toksične osobine, izazivajući akutne i hronične efekte kod vodenih organizama, uključujući poremećaje u rastu, reprodukciji i metaboličkim procesima (Islam i sar., 2023). Mnoge boje poseduju i mutagene potencijale, što znači da mogu izazvati promene u genetičkom materijalu ćelija, dok se određene strukture boja smatraju kancerogenim, povećavajući rizik od razvoja tumorskih oboljenja kod dugotrajne izloženosti. Sintetičke boje mogu imati štetan uticaj na više organa kod ljudi, uključujući jetru, bubrege, pluća, slezinu, reproduktivni sistem i gastrointestinalni trakt,

izazivajući poremećaje u funkciji, toksične reakcije i dugoročne zdravstvene posledice (Tkaczyk i sar., 2020).

2.2.1 Metilen plavo

Metilen plavo (MP) je jedinjenje molekulske formule $C_{16}H_{18}ClN_3S$ koje predstavlja heterocikličnu aromatičnu boju iz grupe fenotiazina koja se široko koristi u tekstilnoj, kozmetičkoj, papirnoj i farmaceutskoj industriji. IUPAC naziv MP boje je 3,7-bis(dimetilamino)fenotiazin-5-ijum hlorid, dok je na Slici 2 prikazana njena strukturna formula.



Slika 2. Strukturna formula metilen plavo boje.

Metilen plavo je sintetička katjonska boja visokog molarnog apsorpcionog koeficijenta, prepoznatljiva po intenzivnoj plavoj boji, koja se široko primenjuje u mnogim granama industrije, od kojih su najvažnije već pomenute (Melese i Tsade, 2024). U bioanalitičkom i medicinsko-dijagnostičkom kontekstu, MP se koristi kao kontrastna boja i funkcionalni indikator: olakšava vizuelizaciju ćelijskih i tkivnih struktura u mikroskopiji, može služiti kao redoks indikator u različitim biohemijskim testovima, a zahvaljujući elektrohemijskoj aktivnosti i mogućnosti „dvojnog očitavanja“ (kolorimetrijskog i elektrohemijskog) sve češće se integriše i u brze dijagnostičke biološke testove (Noim i sar., 2025).

Metilen plavo, kao tipična fenotiazinska boja, često se detektuje u industrijskim otpadnim vodama (posebno iz tekstilne i srodne industrije) i doprinosi izraženom obojenju vodenih tokova, čime narušava estetski kvalitet vode i može smanjiti prodor svetlosti, što dovodi do poremećaja fotosintetskih procesa u vodenim ekosistemima (Inyang i sar., 2014). Pored ekoloških efekata, izlaganje katjonskim bojama se u literaturi navodi kao relevantan toksikološki rizik: u zavisnosti od koncentracije, vremena izlaganja i prisustva transformacionih produkata, mogu se javiti štetni

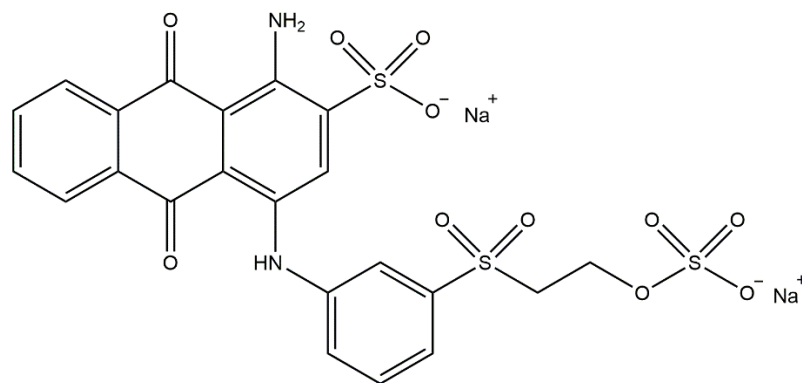
ishodi kod vodenih organizama, uključujući subletalne i hronične efekte na fiziologiju i reprodukciju (na primer kod *Daphnia magna*), dok se za boje ove grupe uopšteno ističe i mogućnost genotoksičnih/mutagenih i potencijalno kancerogenih efekata (Li i sar., 2023). U Tabeli 1 prikazane su oznake i osnovne osobine metilen plavo boje.

Tabela 1. Oznake i opšte osobine metilen plavo boje.

| | | | |
|---|---|-------------------------|---------------------------------|
| Molekulska formula | Relativna molekulska masa (g mol⁻¹) | CAS broj | C.I. broj |
| C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S | 319,852 | 61-73-4 | 52015 |
| Rastvorljivost u vodi (g dm⁻³) na 25 °C | Boja | Agregatno stanje | Maksimum apsorpcije (nm) |
| 40-50 | Plava | Čvrsto | 664 |

2.2.2 Reaktivna plava 19

Reaktivna plava 19 (RP 19) je jedinjenje molekulske formule C₂₂H₁₆N₂Na₂O₁₁S₃ koje predstavlja aromatičnu antrahinonsku reaktivnu boju, čiji je IUPAC naziv dinatrijum-[1-amino-9,10-diokso-4-[3-(2-sulfonatooksietilsulfonil)-anilino]antracen-2-sulfonat]. Na Slici 3 prikazana je strukturna formula RP 19 boje.



Slika 3. Strukturna formula reaktivne plave 19 boje.

Reaktivna plava 19 se pretežno koristi u tekstilnoj industriji zbog izuzetne stabilnosti boje i otpornosti na degradaciju usled prisustva aromatičnog jezgra stabilizovanog rezonancijom (Abdulraheem i sar., 2015). Sadrži vinilsulfonsku reaktivnu grupu, koja u alkalnim uslovima prelazi u aktivni oblik sposoban za nukleofilnu supstituciju sa –OH grupama celuloze (Pei i sar., 2017). Pored tekstilne primene, koristi se i u laboratorijskim istraživanjima kao model-polutant u studijama uklanjanja boja iz otpadnih voda, posebno u ispitivanjima sorpcije i fotokatalitičke razgradnje, jer predstavlja reprezentativni primer stabilne i teško biodegradabilne reaktivne boje (Delnavaz i sar., 2021). Međutim, RP 19 pokazuje izraženu akutnu i hroničnu toksičnost prema različitim vodenim organizmima, pri čemu se negativni efekti manifestuju kroz inhibiciju fotosintetske aktivnosti, smanjenje reproduktivnog potencijala i indukciju oksidativnog stresa usled formiranja reaktivnih kiseoničnih vrsta (Leme i sar., 2015).

Pored ekotoksikološkog rizika, izloženost ovoj boji može predstavljati potencijalni zdravstveni rizik za ljude, naročito kod profesionalne izloženosti u tekstilnoj industriji, gde su zabeleženi slučajevi iritacije kože, alergijskog kontaktnog dermatitisa, respiratornih smetnji i inflamatornih reakcija sluzokože (Ogunleye i sar., 2020). Toksičnost RP 19 se dodatno povezuje sa prisustvom stabilnog antrahinonskog hromofora i sulfonatnih grupa, koje otežavaju biodegradaciju i produžavaju otpornost u vodenoj sredini, čime se povećava stepen bioakumulacije (Zollinger, 2003; Dauda i Erkurt, 2020). U Tabeli 2 prikazane su oznake i osnovne osobine RP 19 boje.

Tabela 2. Oznake i opšte osobine reaktivne plave 19 boje.

| Molekulska formula | Relativna molekulska masa (g mol⁻¹) | CAS broj | C.I. broj |
|---|---|-----------------------------|-------------------------------------|
| C ₂₂ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₁₁ S ₃ | 626,533 | 121552-61-2 | 61200 |
| Rastvorljivost u vodi (g dm⁻³) na 25 °C | Boja | Agregatno stanje | Maksimum apsorpcije (nm) |
| 10-50 | Plavo-crna | Čvrsto | 592 |

2.3 Tretmani prečišćavanja voda

Tretmani prečišćavanja voda, posebno industrijskih otpadnih voda, zasnivaju se na kombinovanju fizičkih, hemijskih i bioloških procesa u cilju uklanjanja suspendovanih materija, rastvorenih organskih i neorganskih polutanata, hranljivih materija i mikrobioloških kontaminanata, pri čemu se izbor tehnologije usklađuje sa sastavom otpadne vode i zahtevima za ispuštanje ili ponovnu upotrebu vode (Shannon i sar., 2008; Kato i Kansha, 2024). U praksi se primenjuje koncept višestepenog tretmana: preliminarni (mehaničko izdvajanje krupnijih materija prosejavanjem kroz sita), primarni (mehaničko izdvajanje sitnijih materija sedimentacijom i flotacijom), sekundarni (biološka razgradnja organskih materija) i tercijarni tretmani (sorpcija, oksidacija, elektrohemijske metode), koji ciljaju rezidualne i teško razgradive polutante (Kato i Kansha, 2024).

Voda predstavlja nezamenljiv prirodni resurs od primarnog značaja za održavanje ekosistema, opstanak i kvalitet života stanovništva, kao i za funkcionisanje industrijskih i poljoprivrednih sistema. Kao osnovna komponenta biosfere, voda učestvuje u brojnim biološkim, hemijskim i geološkim procesima. Sa porastom svetske populacije, urbanizacijom i intenziviranjem industrijske i poljoprivredne proizvodnje, potreba za slatkom vodom kontinuirano raste, što dodatno naglašava potrebu za njenim racionalnim upravljanjem i unapređenjem tehnologija prečišćavanja i ponovne upotrebe (Kato i Kansha, 2024; Vörösmarty i sar., 2010).

Tehnike koje se koriste u tretmanima prečišćavanja voda mogu se svrstati u tri glavne grupe:

- fizičke metode,
- biološke metode,
- hemijske metode (Kato i Kansha, 2024).

Fizičke metode uključuju flotaciju (Dos Santos Pereira i sar., 2018), sedimentaciju (Saravanathamizhan i Perarasu, 2021), sorpciju (Chai i sar., 2021) i procese membranske filtracije koji podrazumevaju ultrafiltraciju i nanofiltraciju (Obotey Ezugbe i Rathilal, 2020). Sedimentacija i flotacija su osnovni postupci koji koriste gravitacione i površinske sile za uklanjanje suspendovanih čestica iz vode, dok sorpcija predstavlja vezivanje polutanata na površinu čvrstih materijala, što je posebno efikasno za organske molekule i boje. Membranska filtracija, uključujući ultrafiltraciju i nanofiltraciju, koristi polupropustljive membrane sa kontrolisanim veličinama pora za separaciju suspendovanih čestica i rastvorenih supstanci i njihovo izdvajanje iz vode.

Biološke metode podrazumevaju upotrebu enzima, aerobne i anaerobne tretmane, a njihov izbor zavisi od dostupnosti kiseonika. Prednost ovih procesa je što su ekološki prihvatljivi i ekonomični, ali zahtevaju duži vremenski period i složene operativne uslove za njihovo izvođenje. Njihova efikasnost može opadati u slučaju visokih koncentracija toksičnih i nereaktivnih organskih boja i njihovih degradacionih proizvoda, što limitira njihovu upotrebu u prečišćavanju voda (Sravan i sar., 2024; Zhou i sar., 2023).

U hemijske metode se ubraja precipitacija (Mbamba i sar., 2015), koagulacija (Lucas i sar., 2025), napredni oksidacioni procesi (AOPs - Advanced Oxidation Processes) (Dagnew i sar., 2025), uključujući i fotokatalitičke procese (Ahmed i Haider, 2018). Suština ovih procesa je hemijska transformacija polutanata ili formiranje novih faza koje se zatim odvajaju. Posebnu pažnju treba obratiti na količinu hemikalija koje se primenjuju u ovim procesima, kako bi se izbegla sekundarna zagađenja koja mogu predstavljati ozbiljan problem. Bez obzira na to, hemijske metode se smatraju visoko efikasnim za prečišćavanje otpadnih voda (Deng i Zhao, 2015; Silva, 2025; Worku i sar., 2025).

2.4 Sorpcioni procesi

Sorpcija predstavlja jedan od osnovnih fizičko-hemijskih procesa koji se koristi za uklanjanje polutanata iz vodenih sistema, uglavnom kroz njihovo vezivanje na površinu čvrstih materijala. U literaturi se sorpcija definiše kao fizički ili hemijski proces u kome privlačne sile između sorbata i sorbenta dovode do selektivnog uklanjanja polutanata iz rastvora, a efikasnost sorpcije zavisi od svojstava sorbenta (Satyam i Patra, 2024; Shafique, 2021). Može se napraviti razlika između adsorpcije i apsorpcije, iako se ova dva procesa često pominju pod širim pojmom sorpcije. Adsorpcija predstavlja površinski proces pri kome se molekuli ili joni adsorbata vezuju na površinu čvrstog materijala (adsorbenta) usled fizičkih ili hemijskih interakcija, pri čemu se proces odvija na granici faza i zavisi od specifične površine, poroznosti i hemijske funkcionalnosti adsorbenta. Nasuprot tome, apsorpcija podrazumeva ravnomernu distribuciju supstance u zapremini druge faze, tako da se apsorbovana materija inkorporira u unutrašnjost apsorbenta. Drugim rečima, dok je adsorpcija ograničena na površinu i interfejs faza, apsorpcija uključuje zapreminsku distribuciju materije. U sistemima za prečišćavanje otpadnih voda, dominantan mehanizam uklanjanja polutanata na čvrstim sorbentima je najčešće adsorpcija, dok se apsorpcija češće javlja u procesima gasno-tečnog ili tečno-tečnog odvajanja (Pourhakkak i sar., 2021; Crini i sar., 2019).

Mehanizam sorpcije može obuhvatati fizičku sorpciju (fizisorpciju) i hemijsku sorpciju (hemisorpciju), pri čemu svaki mehanizam ima različitu energiju vezivanja i zavisi od prirode interakcija između sorbata i sorbenta. Fizisorpcija se zasniva na slabim međumolekulskim silama, pre svega Van der Valsovim silama i dipol-dipol interakcijama, pri čemu energija vezivanja ima relativno niske vrednosti, a proces je uglavnom reverzibilan i favorizovan pri nižim temperaturama. Ovaj tip sorpcije često predstavlja dominantan mehanizam uklanjanja organskih molekula i boja iz vodenih rastvora. Nasuprot tome, hemisorpcija podrazumeva formiranje jačih hemijskih veza, kao što su kovalentne ili jonske veze između sorbenta i sorbata, što rezultira većom energijom vezivanja i često predstavlja ireverzibilan proces (Agarwala i Mulky, 2023; Agboola i Benson, 2021). Sa energetskog aspekta, između fizisorpcije i hemisorpcije javlja se jonska izmena, koja podrazumeva reverzibilnu razmenu jona između rastvora i aktivnih mesta na površini sorbenta. Ovaj mehanizam se zasniva na jačim elektrostatičkim interakcijama u odnosu na slabe međumolekulske sile karakteristične za

fizisorpciju, ali slabijim u poređenju sa formiranjem hemijskih veza prisutnih kod hemisorpcije. Međutim, u realnim sorpcionim sistemima često dolazi do preklapanja različitih interakcija, zbog čega jasna granica između fizisorpcije i hemisorpcije nije uvek striktno definisana, već sorpcija može imati mešoviti ili prelazni karakter (Kammerer i sar., 2011; Allen i Koumanova, 2005; Dabrowski, 2001).

Sorpcioni kapacitet predstavlja jedan od ključnih parametara koji određuje efikasnost sorpcionih procesa u tretmanu prečišćavanja otpadnih voda i definiše količinu sorbata koju određena masa sorbenta može vezati u propisanim uslovima. Na vrednost sorpcionog kapaciteta utiču svojstva sorbenta (doza, specifična površina, poroznost i prisustvo funkcionalnih grupa), karakteristike sorbata (veličina molekula i koncentracija) i varijabilni uslovi procesa (pH vrednost, temperatura i vreme kontakta). Pri višim početnim koncentracijama polutanata dolazi do zasićenja aktivnih mesta na površini sorbenta i smanjenja efikasnosti procesa sorpcije, zbog čega je razvoj novih sorbentata sa povećanim kapacitetom i afinitetom prema različitim polutantima od posebnog značaja (Satyam i Patra, 2024).

Sorpcija se smatra tradicionalnom, ali efikasnom, jednostavnom i ekonomičnom metodom za prečišćavanje voda. Jedna od glavne prednosti je da primena ove metode ne dovodi do stvaranja toksičnih supstanci (Dabrowski, 2001). Jedno od ključnih ograničenja sorpcionih procesa jesu operativni troškovi vezani za regeneraciju sorbenta kao i ograničen sorpcioni kapacitet sorbenta što dovodi do njegovog brzog zasićenja. Još jedan izazov u primeni sorpcionih tretmana jeste konkurentski efekat sorpcije, koji se javlja kada različite vrste sorbata teže da se vežu za ograničena površinska mesta sorbenta. Sa povećanjem početne koncentracije sorbata u vodi, konkurencija među njima se takođe povećava, što rezultira nižom selektivnošću (Satyam i Patra, 2024).

2.4.1 Sorpcione izoterme

U sistemu čvrsto-tečno, ravnoteža sorpcionog procesa predstavlja dinamičko stanje u kome su, pri datim uslovima sredine, brzine vezivanja (sorpcije) i otpuštanja (desorpcije) sorbata sa površine sorbenta međusobno izjednačene, pa više ne dolazi do promene količine sorbovane supstance. Tokom početne faze kontakta rastvora i čvrstog sorbenta, zbog velike raspoloživosti aktivnih centara i visokog koncentracionog gradijenta, dominantan proces je sorpcija. Kako se

površina sorbenta postepeno zasićuje, a koncentracija sorbata u rastvoru opada, brzina sorpcije se smanjuje, dok se doprinos desorpcije povećava sa porastom pokrivenosti površine, sve do uspostavljanja ravnoteže. Ovakvo ponašanje predstavlja osnovu za primenu ravnotežnih izotermi sorpcije pri konstantnoj temperaturi, koje kvantitativno opisuju odnos između ravnotežne koncentracije sorbata u tečnoj fazi i količine vezane na sorbentu, i shodno tome omogućavaju procenu kapaciteta, afiniteta i heterogenosti površine sorbenta, kao i objašnjenje samog mehanizma procesa. Zbog toga se pravilna interpretacija ravnotežnih izotermi sorpcije smatra bitnim korakom u poređenju različitih sorbenata i planiranju procesa prečišćavanja voda (Foo i Hameed, 2010; Murphy i sar., 2023; Al-Ghouti i Da'ana, 2020).

Položaj ravnoteže i oblik izoterme zavise od fizičko-hemijskih svojstava sistema, uključujući prirodu i koncentraciju sorbata, hemiju i strukturu sorbenta (specifična površina, poroznost, raspodela aktivnih mesta), kao i od uslova procesa kao što su pH, temperatura, pritisak, jonska jačina i hidrodinamički uslovi (Al-Ghouti i Da'ana, 2020).

U ovoj doktorskoj disertaciji, kako bi se opisale ravnoteže sorpcionog procesa korišćene su dvoparametarske sorpcione izoterme kao što su Lengmirova (Langmuir), Frojndlihova (Freundlich), Dubinin-Raduškevičeva (Dubinin-Radushkevich) i Temkinova (Temkin) sorpciona izoterma.

2.4.1.1 Lengmirova sorpciona izoterma

Lengmirova izoterma (Langmuir, 1918) predstavlja jedan od osnovnih ravnotežnih sorpcionih modela i koristi se za opis sorpcije u uslovima kada se može pretpostaviti da se sorpcija odvija na energetski ekvivalentnim aktivnim mestima, uz formiranje monosloja i bez međusobnih lateralnih interakcija između već sorbovanih čestica. Pretpostavke na kojima se ovaj model bazira su sledeće:

- površina sorbenta poseduje ograničen broj aktivnih mesta, pri čemu se ta mesta smatraju homogenim, tj. međusobno energetski ekvivalentnim i podjednako dostupnim sorbatu;
- svako aktivno mesto može vezati najviše jednu česticu sorbata, zbog čega se sorpcija opisuje kao monoslojna;

- vezivanje sorbata za jedno aktivno mesto sorbenta je nezavisno od pokrivenosti površine, odnosno ostalih aktivnih mesta;
- proces je reverzibilan, pa se istovremeno odvijaju sorpcija i desorpcija, a u stanju ravnoteže njihove brzine se izjednačavaju;
- sorbent ima konačan sorpcioni kapacitet, koji se dostiže kada su sva raspoloživa aktivna mesta popunjena i kada je formiran potpun monomolekulski sloj.

Zbog navedenih pretpostavki, Lengmirova izoterma se često primenjuje za procenu maksimalnog sorpcionog kapaciteta (q_{max}), koji predstavlja kapacitet potreban za formiranje potpunog monomolekulskog sloja na površini sorbenta. Istovremeno, model u svojoj idealizovanoj formi razmatra prvenstveno interakcije sorbat-sorbent, dok lateralne interakcije između sorbovanih čestica zanemaruje, što može ograničiti njegovu primenu kod sistema sa izraženom međusobnom interakcijom sorbata. Pored svih ograničenja, Lengmirov model se i dalje uspešno koristi za opisivanje mnogih sorpcionih sistema (Swenson i Stadie, 2019; Al-Ghouti i Da'ana, 2020).

Jednačina koja se koristi za opisivanje Lengmirovog sorpcionog modela je:

$$Q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Linearizacijom prethodne jednačine 1 dobija se sledeći linearni oblik:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad (2)$$

gde je: C_e - koncentracija boje u ravnotežnom stanju (mg dm^{-3}), Q_e - količina sorbovane boje u ravnotežnom stanju (mg g^{-1}), q_{max} - maksimalni sorpcioni kapacitet sorbenta (mg g^{-1}) i K_L - Lengmirova konstanta koja se odnosi na energiju sorpcije ($\text{dm}^3 \text{mg}^{-1}$). Grafički prikaz $\frac{C_e}{Q_e}$ u funkciji C_e daje pravolinijsku zavisnost sa nagibom $\frac{1}{q_{max}}$ i presekom ordinate $\frac{1}{K_L}$. K_L konstanta se može dovesti u vezu sa promenama raspoložive površine i poroznosti sorbenta, što ukazuje na to da će veća specifična površina i veća zapremina pora rezultirati većim sorpcionim kapacitetom (Ayawei i sar., 2017).

2.4.1.2 Frojndliхова сорпциона изотерма

Frojndliхова изотерма (Freundlich HMF, 1906) представља емпиријски равнотежни модел који се широко примењује за опис реверзibilног и неидеалног процеса сорпције. За разлику од Ленгмировог изотермног модела, Frojndлихов модел није ограничеи на формирање моносоља, па је његова примена могућа и код вишеслојне сорпције. У оквиру овог модела, топлота сорпције и афинитети не морају бити равномерно распоређени по хетерогеној површини, па тако ова изотерма описује хетерогеност површине, као и експоненцијалну расподелу активних места и енергија активних места. Полизи се од претпоставке да се у почетној фази сорпције најпре попуњавају активна места веће енергетске вредности, док са порастом степена zasićenja површине опада просечна енергија, односно јаčina vezivanja sorbata (Al-Ghouti i Da'ana, 2020).

Jednačina koja se koristi za opisivanje Frojndliховог сорпционог модела је:

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Linearizacijom prethodne jednačine 3 dobija se sledeći linearni oblik:

$$\log Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

где је: Q_e - količina sorbovane boje u равнотежном стању (mg g^{-1}), K_F – Frojndliхова равнотежна константа која се односи на капацитет сорпције ($(\text{mg g}^{-1}) (\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$), n - Frojndлихов експонент и C_e - концентрација боје у равнотежном стању (mg dm^{-3}). Графиčki приказ $\log Q_e$ у функцији $\log C_e$ даје правoliniјску зависност са nagibom $\frac{1}{n}$ и presekom ordinate $\ln K_F$.

Frojndliхова константа K_F представља меру јаčине афинитета сорбента према сорбату, где веће вредности овог параметра указују на већи афинитет, односно на велики сорпциони капацитет. Параметар n представља меру интензитета сорпције односно хетерогености површине, јер указује на relativnu расподелу енергија активних места и њихову неujедначеност. Код favorizovaniх процеса сорпције, вредност овог параметра је увек већа од 1, па тако $\frac{1}{n}$ се креће у опсегу 0-1. Уколико је $\frac{1}{n} = 1$, сорпциони процес је linearan са енергетски еквивалентним сорпционим центрима сорбента, док у случају када је $\frac{1}{n}$ приближно једнако 0, јавља се хетерогена површина сорбента.

2.4.1.3 Dubinin-Raduškevičeva sorpciona izoterma

Dubinin-Raduškevičeva izoterma (Dubinin, 1947) predstavlja semiempirijski ravnotežni model koji se koristi za opis sorpcije na heterogenim, posebno mikroporoznim sorbentima, jer polazi od koncepta adsorpcionog potencijala (Polanyi potencijal) i mehanizma popunjavanja mikropora, a ne isključivo od formiranja idealnog monosloja. Primena ovog modela omogućava određivanje teorijskog maksimalnog kapaciteta sorbenta, kao i procenu srednje energije sorpcije (Hu i Zhang, 2019).

Jednačina koja se koristi za opisivanje Dubinin-Raduškevičevog sorpcionog modela je:

$$Q_e = q_{DR} + \exp(-K_{DR} \varepsilon^2) \quad (5)$$

Linearizacijom prethodne jednačine 5 dobija se sledeći linearni oblik:

$$\ln Q_e = \ln q_{DR} - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (6)$$

gde je: Q_e - količina sorbovane boje u ravnotežnom stanju (mg g^{-1}), q_{DR} - maksimalni sorpcioni kapacitet (mg g^{-1}), K_{DR} - Koeficijent aktivnosti koji je povezan sa srednjom slobodnom energijom sorpcije E ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) i ε - Polanyi potencijal. Grafički prikaz $\ln Q_e$ u funkciji ε^2 daje pravolinijsku zavisnost gde se iz nagiba izračunava K_{DR} , a iz odsečka q_{DR} .

Srednja energija sorpcije (E) se može izračunati korišćenjem sledeće jednačine:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (7)$$

Polanyi potencijal (ε) neophodan za konstruisanje grafika se dobija primenom jednačine 8:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (8)$$

gde je: R - univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T - apsolutna temperatura (K) i C_e - koncentracija boje u ravnotežnom stanju (mg dm^{-3}).

2.4.1.4 Temkinova sorpciona izoterma

Temkinova izoterma (Temkin i Pyzhev, 1940) predstavlja ravnotežni sorpcioni model koji polazi od pretpostavke da toplota sorpcije opada sa porastom stepena pokrivenosti površine, pri čemu je taj pad linearan usled interakcija sorbovanih čestica i/ili promena energetskog stanja površine tokom procesa. Uobičajeni parametri modela omogućavaju kvalitativno poređenje afiniteta sorbent-sorbat i procenu kako se raspodela energije sorpcije menja sa pokrivenošću površine sorbenta (Al-Ghouti i Da'ana, 2020).

Jednačina koja se koristi za opisivanje Temkinovog sorpcionog modela je:

$$Q_e = \frac{RT}{B} \ln(K_T C_e) \quad (9)$$

Linearizacijom prethodne jednačine 9 dobija se sledeći linearni oblik:

$$Q_e = \frac{RT}{B} \ln K_T + \frac{RT}{B} \ln C_e \quad (10)$$

gde je: Q_e - količina sorbovane boje u ravnotežnom stanju (mg g^{-1}), R - univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T - apsolutna temperatura (K), B - konstanta povezana sa toplotom sorpcije (J mol^{-1}), K_T - Temkinova konstanta ravnotežnog vezivanja i C_e - koncentracija boje u ravnotežnom stanju (mg dm^{-3}). Grafički prikaz Q_e u funkciji $\ln C_e$ daje pravolinijsku zavisnost gde se iz nagiba i odsečka izračunavaju K_T i B .

2.4.2 Sorbenti u tretmanima prečišćavanja voda

U sorpcionim tretmanima prečišćavanja vode koristi se širok spektar sorbenata, koji se najčešće mogu grupisati u sledeće kategorije:

- ugljenični sorbenti (aktivni ugalj (Matisová i Škrabáková, 1995), biougalj (biochar) (Ahmad i sar., 2014), grafenski (Sitko i sar., 2013) i drugi grafitni materijali (Ji i sar., 2013));
- mineralni sorbenti (zeoliti (Yuna, 2016), glineni minerali (Dhar i sar., 2023) i njihove modifikacije (Vengris i sar., 2001));

- biopolimeri i njihove modifikacije (Krstić i sar., 2026; Russo i sar., 2021; Vijaya i sar., 2008);
- biosorbenti (biomasa (Aragaw i Bogale, 2021) i industrijski (Zaharia, 2015; Ramrakhiani i sar., 2017) i poljoprivredni otpad (Kainth i sar., 2024));
- nanomaterijali (nanokompoziti (Wu i sar., 2017) i nanočestice (Gutierrez i sar., 2017)).

Aktivni ugalj predstavlja referentni sorbent zbog razvijene poroznosti, velike specifične površine i široke primenljivosti za organske i neorganske zagađivače, ali mu praktičnu primenu često ograničavaju cena, regeneracija i pad efikasnosti u složenim smešama polutanata (Pet i sar., 2024). Biougalj je posebno značajan kao održiva alternativa zbog mogućnosti dobijanja iz otpadne biomase i podešavanja svojstava kroz uslove pirolize i naknadnu modifikaciju, pri čemu sorpciona efikasnost zavisi od strukture pora, površinskih funkcionalnih grupa i operativnih uslova (Alshehri i Pugazhendhi, 2024). Grafenski materijali (grafen-oksidi, redukovani grafen-oksidi i njihovi funkcionalizovani kompoziti) i grafitni materijali (oksidovani i ekspanzirani grafit) predstavljaju veoma perspektivne sorbente zbog velike specifične površine, zastupljene poroznosti i mogućnosti ciljne funkcionalizacije za uklanjanje kako neorganskih, tako i organskih polutanata iz vode (Li i sar., 2024; Ivancev-Tumbas i sar., 2020).

Zeoliti i glineni minerali privlače pažnju zbog široke dostupnosti u prirodi, niske cene, jonoizmenjivačkih svojstava i dobre efikasnosti, naročito za jone metala i neke polarne polutante, dok se njihova efikasnost često dodatno unapređuje hemijskom ili drugom modifikacijom njihove strukture i površine (Kumari i sar., 2024).

Od biopolimernih sorbenata, hitozan i njegovi derivati se široko koriste zbog prisustva reaktivnih funkcionalnih grupa (posebno amino i hidroksilnih grupa), biorazgradivosti i mogućnosti funkcionalizacije, mada je za njihovu primenu često potrebna modifikacija radi poboljšanja mehaničke stabilnosti i ponovne upotrebe (Omer i sar., 2022).

Biosorbenti na bazi biomase (alge, gljive, lignocelulozna biomasa) predstavljaju održivu i niskobudžetnu grupu sorbenata zbog prisustva funkcionalnih grupa (kao što su hidroksilne, karboksilne i amino grupe) koje omogućavaju vezivanje metala i organskih polutanata, ali njihova efikasnost značajno zavisi od prirode biomase, predtretmana i uslova procesa (Velinov i

sar., 2019). Industrijski otpad (aktivni mulj, silika gel, pepeo) i poljoprivredni otpad (ljuske, slama, koštice) predstavljaju važnu kategoriju prekursora za sorbente i biougalj zbog široke dostupnosti i lignocelulozne strukture, dok se njihova sorpciona svojstva mogu značajno unaprediti fizičkom ili hemijskom modifikacijom (Rangappa i sar., 2024; Kainth i sar., 2024).

Savremeni sorpcioni tretmani često uključuju korišćenje nanomaterijala kao sorbenata, koji nude visoku poroznost i podesivu hemiju površine, ali se njihova šira primena i dalje procenjuje kroz ukupne troškove njihove sinteze i modifikacije, stabilnosti i regeneracije u realnim sistemima prečišćavanja (AlAqad i sar., 2025).

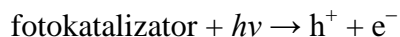
2.5 Fotokatalitički procesi

Fotokatalitički procesi predstavljaju značajnu grupu naprednih oksidacionih procesa (AOPs) u tretmanu prečišćavanja voda, koji se zasnivaju na aktivaciji poluprovodničkog materijala zračenjem odgovarajuće energije, pri čemu nastaju elektronsko-šupljinski parovi i visoko reaktivne vrste, kao što su $\bullet\text{OH}$ i $\bullet\text{O}_2^-$. Ovako nastali slobodni radikali dovode do oksidativne degradacije mnogobrojnih polutanata i njihovu eliminaciju iz vode, gde dolazi do potpune mineralizacije do ugljen-dioksida, neorganskih soli i vode (Iyyappan i sar., 2024).

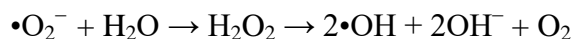
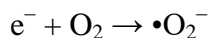
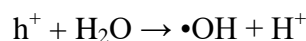
Fotokatalitički procesi se često koriste u tretmanima prečišćavanja voda jer omogućavaju degradaciju širokog spektra polutanata u blagim radnim uslovima (često pri sobnoj temperaturi i pritisku), uz potencijalnu primenu sunčevog zračenja. Takođe, neke od bitnih prednosti njihove primene jesu izbegavanje sekundarnog zagađenja, kao i mogućnost višekratne upotrebe fotokatalizatora (Chong i sar., 2010). Glavna ograničenja jesu brza rekombinacija fotoindukovanih nosilaca naelektrisanja, relativno visok utrošak energije i otežana separacija i ponovna upotreba čvrstih fotokatalizatora. Savremeni razvoj fotokatalitičkih sistema u tretmanu voda usmeren je ka modifikaciji poluprovodničkih materijala (dopiranje, heterospojevi i kompoziti) radi poboljšanja fotoaktivnosti u vidljivoj oblasti spektra i smanjenja rekombinacije nosilaca naelektrisanja, što je važno za povećanje efikasnosti u realnim uslovima primene (Ren i sar., 2021).

Mehanizam heterogene fotokatalize zasniva se na tome da poluprovodnički fotokatalizator, nakon apsorpcije fotona energije jednake ili veće od širine energetskeg procepa

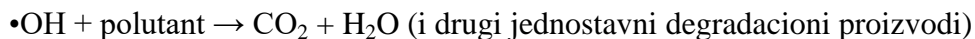
poluprovodnika, dovodi do prelaska elektrona iz popunjene valentne zone u praznu provodnu zonu i generiše elektronsko-šupljinske parove; pozitivno naelektrisane šupljine (h^+) u valentnoj zoni i negativno naelektrisane elektrone (e^-) u provodnoj zoni. Ovaj proces je predstavljen sledećom jednačinom:



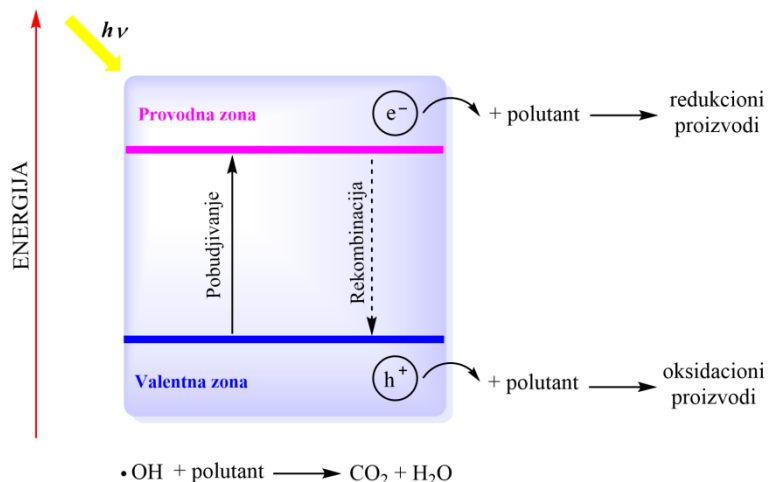
Fotogenerisani nosioci naelektrisanja, ukoliko se ne rekombinuju u zapremini ili na površini katalizatora, migriraju ka aktivnim mestima i učestvuju u površinskim redoks reakcijama. Pozitivno naelektrisane šupljine dovode do oksidacije vode i/ili površinskih hidroksilnih grupa, što rezultira formiranjem hidroksilnih radikala ($\bullet\text{OH}$). Elektroni iz provodne zone redukuju rastvoreni kiseonik uz nastanak reaktivnih kiseoničnih vrsta (kao što je $\bullet\text{O}_2^-$), koje formiraju H_2O_2 koji se dalje razlaže i formira visoko reaktivne hidroksilne radikale. Ovi procesi su opisani sledećim jednačinama:



Nastale reaktivne vrste koje učestvuju u direktnim oksidaciono-redukcionim reakcijama na površini katalizatora dovode do razgradnje adsorbovanih organskih molekula, kroz niz polureakcija, koje mogu završiti potpunom mineralizacijom polutanta ili formiranjem intermedijera (Hoffmann i sar., 1995; Fujishima i sar., 2000; Foster i sar., 2011). Ovaj proces se može opisati sledećom jednačinom:



Na Slici 4 prikazana je šematska ilustracija osnovnog principa fotokatalitičkog procesa u prisustvu fotokatalizatora.



Slika 4. Šematski prikaz osnovnog principa fotokatalitičkog procesa u prisustvu fotokatalizatora.

2.5.1 Kinetika fotokatalitičkih procesa

Kinetika heterogene fotokatalize u tretmanu prečišćavanja voda najčešće se razmatra u okviru Lengmir-Hinšelvudovog (Langmuir–Hinshelwood) modela (Tran i sar., 2023; Kumar i sar., 2008), u kome je brzina reakcije povezana sa površinskom sorpcijom polutanta na fotokatalizatoru, gde se reakcije odvijaju na granici faza tečno-čvrsto. Jednačina koja opisuje kinetiku fotokatalitičkih procesa je sledeća:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (11)$$

gde je: r - brzina fotokatalitičke degradacije ($\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$), C - koncentracija boje (mg dm^{-3}), t - reakciono vreme (min), K - ravnotežna adsorpciona konstanta ($\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$), a k_r - konstanta brzine reakcije pri maksimalnoj pokrivenosti površine fotokatalizatora u datim eksperimentalnim uslovima ($\text{mg dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$).

Parametri k_r i K mogu se predvideti linearizacijom prethodne jednačine 11:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r KC} + \frac{1}{k_r} \quad (12)$$

Kod relativno slabe adsorpcije boje i za male koncentracije supstrata gde je $KC \ll 1$, Lengmir-Hinšelvudova reakcija data kao jednačina 12 se može pojednostaviti na kinetiku pseudo-prvog reda koja se može opisati sledećom jednačinom:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_1C \quad (13)$$

Integracijom ove jednačine dobija se sledeća jednačina, korišćena za izračunavanje parametara kinetike pseudo-prvog reda fotokatalitičkog procesa (Khairnar i Shrivastava, 2019; Al-Ansari i sar., 2024):

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1t \quad (14)$$

gde je: C_0 - početna koncentracija boje (mg dm^{-3}), C_t - koncentracija boje (mg dm^{-3}) u vremenu t (min), a k_1 konstanta brzine pseudo-prvog reda (min^{-1}). Grafički prikaz $\ln \frac{C_0}{C_t}$ u funkciji t daje pravolinijsku zavisnost iz koje može da se izračuna vrednost konstante k_1 .

U okviru kinetike fotokatalitičkih procesa, pored najčešće korišćenog pseudo-prvog reda, u literaturi se ponekad primenjuje i pseudo-drugi red (Al-Ansari i sar., 2024; Tran i sar., 2023) kao empirijski model za opisivanje ukupnog uklanjanja polutanta (posebno kada je uklanjanje značajno uslovljeno površinskim procesima i kada adsorpcija i fotodegradacija teku istovremeno). Jednačina za opisivanje kinetike pseudo-drugog reda fotokatalitičkih procesa jeste:

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_2C^2 \quad (15)$$

Integracijom ove jednačine dobija se sledeća jednačina, korišćena za izračunavanje parametara kinetike pseudo-drugog reda fotokatalitičkog procesa:

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2t \quad (16)$$

gde je: C_t - koncentracija boje (mg dm^{-3}) u vremenu t (min), C_0 - početna koncentracija boje (mg dm^{-3}), a k_2 konstanta brzine pseudo-drugog reda ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Grafički prikaz $\frac{1}{C_t}$ u funkciji t daje pravolinijsku zavisnost iz koje može da se izračuna vrednost konstante k_2 .

2.5.2 Fotokatalizatori u tretmanima prečišćavanja voda

U heterogenoj fotokatalizi za prečišćavanje voda najčešće se koriste poluprovodnički fotokatalizatori, pri čemu je TiO_2 i dalje referentni materijal zbog hemijske stabilnosti, niske toksičnosti i dokazane fotoaktivnosti u oksidaciji organskih polutanata. Ograničenje ovog metalnog oksida je što je u osnovnoj formi dominantno UV aktivan, pa se često modifikuje radi boljeg iskorišćenja vidljive svetlosti i smanjenja rekombinacije nosilaca naelektrisanja (Al-Nuaim i sar., 2023).

Pored TiO_2 , u literaturi su široko zastupljeni i ZnO , ZrO_2 , WO_3 i drugi oksidi (Chong i sar., 2010), kao i fotokatalizatori na bazi bizmuta (Najdanović i sar., 2018), koji se istražuju zbog potencijalno povoljnijeg efekta razgradnje u prisustvu vidljive svetlosti i specifičnih redoks svojstava. ZnO se široko ispituje kao alternativa TiO_2 zbog dobre fotokatalitičke aktivnosti i potencijalno niže cene, pri čemu se efikasnost u prečišćavanju voda često poboljšava dopiranjem/kompozitiranjem radi veće stabilnosti i efikasnijeg razdvajanja nosilaca naelektrisanja (Abou Zeid i Leprince-Wang, 2024).

U novije vreme, intenzivno se razvijaju fotokatalizatori na bazi grafitnog ugljenik-nitrida ($\text{g-C}_3\text{N}_4$), jer ne sadrže metale i pogodni su za dobijanje heterospojeva radi povećanja fotokatalitičke efikasnosti, smanjenja vremena rekombinacije i rada pod vidljivim zračenjem (Zhang i sar., 2025). Kompoziti na bazi grafita i grafena (koji često sadrže metalne okside poput TiO_2) pokazuju smanjenje vremena rekombinacije i bolje razdvajanje fotoindukovanih nosilaca naelektrisanja, što se povezuje sa većom efikasnošću fotokatalitičke degradacije polutanata u vodi (Padmanabhan i sar., 2021).

Posebno se izdvajaju MOF-fotokatalizatori (Metal-Organic Frameworks) kao porozne platforme čija se fotoaktivnost i selektivnost mogu ciljano projektovati, što ih čini interesantnim za degradaciju širokog spektra organskih polutanata u vodi. MOF-ovi su dodatno zanimljivi jer im se kroz izbor metalnog čvora i organskih linkera može kontrolisati širina energetskog procepa

i afinitet prema polutantima, pa se često dizajniraju i kao heterostrukture ili kompoziti (npr. MOF-TiO₂, MOF-g-C₃N₄) radi efikasnijeg razdvajanja nosilaca naelektrisanja (Khan i sar., 2023).

U okviru ove disertacije istraživana je primena grafitnih kompozita i njegovih derivata (grafena i grafit-oksida) modifikovanih poluprovodničkim metalnim oksidima (TiO₂, ZrO₂ i ZnO). Za razliku od literaturno dostupnih podataka, gde su zastupljeni materijali sa osnovom metalnih oksida dopiranih određenim procentom grafitnog materijala (grafena, grafen-oksida i grafit-oksida), osnova sintetisanih kompozita opisanih u ovoj disertaciji je grafitna, i ona je dopirana sa 20,00 mas. % metal-oksidnog dopanta. Na ovaj način se dobija potencijalno efikasan fotokatalizator uz primenu ekonomičnijeg postupka sinteze i jeftinih polaznih sirovina. Krajnji cilj je da se dobije jeftin, ekološki prihvatljiv materijal koji poseduje i efikasna fotokatalitička i sorpciona svojstva.

Eksperimentalni deo

3 Eksperimentalni deo

3.1 Sinteza kompozita na bazi grafita

U ovoj doktorskoj disertaciji sintetisani su sorbenti i katalizatori na bazi grafita, koji su potom modifikovani sledećim oksidima: cirkonijum(IV)-oksidom, titan(IV)-oksidom i cink-oksidom. Modifikovani materijali su kasnije korišćeni kao sorbenti za uklanjanje i kao fotokatalizatori za razgradnju katjonske boje metilen plavo (MP) i anjonske boje reaktivne plave 19 (RP 19) iz vodenih rastvora.

Osnovni grafitni materijal je sintetisan modifikovanim Hamers-Ofemanovim (Hummers-Offeman) procesom (Hummers i Offeman, 1958), dok je modifikacija materijala vršena modifikovanom sol-gel metodom koristeći organske soli za ZrO_2 i TiO_2 (cirkonijum(IV)-izopropoksid i titan(IV)-izopropoksid, respektivno) i neorgansku so za ZnO (cink-hlorid) kao prekursore. Za dobijanje osnovnog grafitnog materijala korišćen je grafitni prah fine granulacije (150 μm), dobijen kao otpadna sirovina proizvodnje guma u fabrici „Trayal“ Kruševac.

Reagensi korišćeni tokom sinteze i analize materijala, natrijum-nitrat (Centrohem), sumporna kiselina (Zorka Pharma), kalijum-permanganat (Zdravlje), hlorovodonična kiselina (Zorka Pharma), etanol (Zorka Pharma), titan(IV)-izopropoksid (Acros Organics), cirkonijum(IV)-izopropoksid (Acros Organics), cink-hlorid (Centrohem), 2-propanol (Sigma Aldrich), amonijum-hidroksid (NRK engineering), limunska kiselina (Merck), azotna kiselina (Centrohem), natrijum-hidroksid (Merck), metilen plavo (Merck) i reaktivna plava 19 (Merck) su bili analitičke čistoće i korišćeni su bez daljeg prečišćavanja. U svim eksperimentima korišćena je dejonizovana voda (18 M Ω).

3.1.1 Sinteza grafitnog materijala

Materijal na bazi grafita je sintetisan modifikovanom Hamers-Ofeman-ovom metodom, gde dolazi do oksidacije grafita jakim oksidacionim sredstvom (kalijum-permanganatom) da bi se grafit eksfolirao.

Najpre je pomešan grafitni prah fine granulacije sa natrijum-nitratom, a zatim dodata koncentrovana sumporna kiselina dok je smeša mešana na ledenom kupatilu, kako bi se ohladila na 0 °C. Nakon mešanja ove suspenzije na magnetnoj mešalici u trajanju od 30 min, dodat je kalijum-permanganat u malim porcijama, pri čemu je temperatura u reaktoru trebalo da se održava ispod 20 °C.

Nakon mešanja, reaktor je zagrejan na 35 ± 3 °C i držan na ovoj temperaturi narednih 30 min. Kako je reakcija napredovala, suspenzija je dobila smeđe-sivu boju i postala gušća, sa teksturu nalik na pastu. Zatim je polako dodata demineralizovana voda u pastu kako bi se sprečilo stvaranje pene, i kao rezultat toga, temperatura je porasla na 95-98 °C, a ova temperatura je održavana 15 min. Na kraju je dodat vodonik-peroksid i dodatna zapremina dejonizovane vode kako bi se preostali permanganat i mangan-dioksid redukovali do bezbojnog rastvorljivog mangan-sulfata u što većoj količini.

Ovako dobijena suspenzija je prenesena na Bihnerov levak i ispirana sa dejonizovanom vodom, 30% rastvorom hlorovodonične kiseline i etanolom. Isprani materijal je sušen u sušnici na 60 °C u trajanju od 24 h. Nakon termičkog tretmana, materijal je ostavljen u eksikatoru tokom noći, a potom je usitnjen u ahatnom avanu i čuvan u PVC kiveri za potrebe daljih analiza.

3.1.2 Sinteza GO-TiO₂ kompozita

Grafitni kompozit modifikovan titan(IV)-oksidom sintetisan je korišćenjem modifikovane sol-gel metode, a kao prekursor korišćen je prethodno dobijeni grafitni materijal i titan(IV)-izopropoksid.

Najpre su napravljena dva rastvora, rastvor A i rastvor B. Rastvor A je pripremljen mešanjem prethodno sintetisanog grafitnog materijala sa titan(IV)-izopropoksidom rastvorenim u stehiometrijskoj količini 2-propanola, pri čemu je finalni kompozitni materijal sadržao grafit dopiran sa 20,00 mas. % TiO₂ dopanta. Rastvor B je dobijen mešanjem dejonizovane vode i 2-propanola, tako da odnos dejonizovane vode i dodatog titan(IV)-izopropoksida bude 4:1. Mešanje rastvora se odvijalo tako što je rastvor B pomoću kapalice, sporo i ravnomerno ukapavan u rastvor A koji se nalazio u troglom balonu sa okruglim dnom, uz stalno mešanje na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi i pritisku.

Nakon jednog sata mešanja, pH vrednost smeše je podešena na 9,0 rastvorom amonijum-hidroksida i vode u zapreminskom odnosu 1:3. Potom je smeša zagrevana uz upotrebu refluks kondenzatora na 130 °C u trajanju od 3 h. Gel dobijen nakon hidrotermalnog tretmana je prenesen na Bihnerov levak i ispiran sa dejonizovanom vodom i 2-propanolom. Isprani materijal je sušen u sušnici na 60 °C u trajanju od 24 h, a nakon toga još 3 h na 120 °C. Nakon termičkog tretmana, materijal je ostavljen u eksikatoru tokom noći, a potom je usitnjen u ahatnom avanu i čuvan u PVC kiveti za potrebe daljih analiza.

3.1.3 Sinteza GO-ZrO₂ kompozita

Grafitni kompozit modifikovan cirkonijum(IV)-oksidom sintetisan je korišćenjem modifikovane sol-gel metode, a kao prekursor korišćen je prethodno dobijeni grafitni materijal i cirkonijum(IV)-izopropoksid.

Najpre su napravljena dva rastvora, rastvor A i rastvor B. Rastvor A je pripremljen mešanjem prethodno sintetisanog grafitnog materijala sa cirkonijum(IV)-izopropoksidom rastvorenim u stehiometrijskoj količini 2-propanola, pri čemu je finalni kompozitni materijal sadržao grafit dopiran sa 20,00 mas. % ZrO₂ dopanta. Rastvor B je dobijen mešanjem dejonizovane vode i 2-propanola, tako da odnos dejonizovane vode i dodatog cirkonijum(IV)-izopropoksida bude 4:1. Mešanje rastvora se odvijalo tako što je rastvor B pomoću kapalice, sporo i ravnomerno ukapavan u rastvor A koji se nalazio u troglom balonu sa okruglim dnom, uz stalno mešanje na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi i pritisku.

Nakon jednog sata mešanja, pH vrednost smeše je podešena na 9,5 rastvorom amonijum-hidroksida i vode u zapreminskom odnosu 1:3. Potom je smeša zagrevana uz upotrebu refluks kondenzatora na 60 °C u trajanju od 3 h. Gel dobijen nakon hidrotermalnog tretmana je prenesen na Bihnerov levak i ispiran sa dejonizovanom vodom i 2-propanolom. Isprani materijal je sušen u sušnici na 60 °C u trajanju od 24 h, a zatim još 3 h na 120 °C. Nakon termičkog tretmana, materijal je ostavljen u eksikatoru tokom noći, a potom je usitnjen u ahatnom avanu i čuvan u PVC kiveti za potrebe daljih analiza.

3.1.4 Sinteza GO-ZnO kompozita

Grafitni kompozit modifikovan cink-oksidadom sintetisan je korišćenjem modifikovane sol-gel metode, a kao prekursor korišćen je prethodno dobijeni grafitni materijal i cink-hlorid (Murguía-Martínez i sar., 2019).

Najpre su napravljena tri rastvora, rastvor A, rastvor B i rastvor C. Rastvor A je dobijen mešanjem 0,04 mol limunske kiseline i dejonizovane vode u odnosu 1:15. Rastvor B je dobijen mešanjem prethodno sintetisanog grafitnog materijala i 0,02 mol cink-hlorida rastvorenog u dejonizovanoj vodi (odnos cink-hlorida i dejonizovane vode bio je 1:30), tako da je u finalnom proizvodu dobijen grafitni kompozit dopiran sa 20,00 mas. % ZnO dopanta. Rastvor C je dobijen rastvaranjem 0,04 mol natrijum-hidroksida i dejonizovane vode u odnosu 1:30. Mešanje rastvora se odvijalo tako što je rastvor B pomoću kapalice, sporo i ravnomerno ukapavan u rastvor A koji se nalazio u troglrom balonu sa okruglim dnom, uz stalno mešanje na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi i pritisku. Nakon toga je, takođe uz pomoć kapalice, sporo i ravnomerno dodat rastvor C u troglri balon, a smeša potom mešana 30 min. Ovako dobijeni gel je ostavljen da sazreva u sušnici na 80 °C u toku 24 h.

Nakon sazrevanja, gel je prenesen na Bihnerov levak i ispiran korišćenjem dejonizovane vode, a tako isprani materijal je sušen u sušnici na 80 °C u trajanju od 24 h. Nakon termičkog tretmana, materijal je ostavljen u eksikatoru tokom noći, a potom je usitnjen u ahatnom avanu i čuvan u PVC kiveti za potrebe daljih analiza.

3.2 Karakterizacija kompozita

Fizičko-hemijska karakterizacija kompozita obuhvatala je karakterizaciju morfoloških svojstava materijala korišćenjem skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), karakterizaciju strukturnih svojstava korišćenjem metode difrakcije rendgenskog zračenja (XRD), karakterizaciju teksturalnih svojstava upotrebom Brunauer-Emmett-Teller (BET) metode i karakterizaciju površinskih svojstava materijala pomoću infracrvene spektroskopske metode sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR).

3.2.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Mikrostrukturne i morfološke karakteristike površine sorbenata i fotokatalizatora na bazi grafita ispitivane su upotrebom skenirajućeg elektronskog mikroskopa Quanta 200 (FEI, Hillsboro, Oregon, Sjedinjene Američke Države). Kako bi se povećala provodljivost uzoraka, njihova priprema je vršena oblaganjem uzoraka tankim slojem zlata, a potom su uzorci snimani koristeći jačinu struje od 30 mA i radni napon od 1500 V. Drugi radni uslovi snimanja obuhvatali su vreme od 180 s i radno rastojanje od 9,8 mm.

3.2.2 Rendgenska difrakciona analiza (XRD)

Analiza kristalografskih strukturnih osobina materijala vršena je rendgenskom difrakcionom analizom koristeći Rigaku MiniFlex 600 difraktometar opremljen brzim detektorom D/teXUltra 250 i Cu-anodom. Parametri merenja obuhvatali su opseg 2θ uglova od 3 do 90° , veličinu koraka od $0,02^\circ$ i brzinu skeniranja od $10^\circ/\text{min}$. Napon anode je podešen na 40 kV, sa strujom od 15 mA. Identifikacija je izvršena korišćenjem softvera PDXL2 verzije 2.4.2.0, a dobijeni difraktogrami su upoređeni sa COD (Crystallography Open Database) bazom podataka.

3.2.3 Adsorpcija/desorpcija azota

Površina i raspodela veličine pora sintetisanih materijala određeni su pomoću izotermi adsorpcije-desorpcije azota. Merenja su obavljena na automatskom sistemu Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan fizisorpcijom azota na -196°C , gde je kao noseći gas korišćen helijum/argon. Za obradu dobijenih podataka korišćen je ADP 5.13 Thermo Electron softver. Svi uzorci su degasirani u vakuumu pre merenja na sobnoj temperaturi tokom 2 h, a zatim još 36 h na 110°C . Specifična površina kompozita izračunata je Brunauer-Emmett-Teller (BET) metodom, dok je zapremina pora i distribucija pora po veličini izračunata korišćenjem Barrett-Joyner-Halenda (BJH) metode.

3.2.4 Infracrvena spektroskopija sa Fourier-ovom transformacijom (FTIR)

Kvalitativna određivanja prisutnih funkcionalnih grupa i strukture nemodifikovanih i modifikovanih materijala na bazi grafita izvršena su korišćenjem FTIR spektroskopije. Analize su rađene na BOMEM MB-100 (Hartmann i Braun, Kanada) infracrvenom spektrometru, a FTIR spektri su snimani sa rezolucijom od 2 cm^{-1} u opsegu $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. Analiza je obuhvatala pripremu KBr pastila, u kojim je čist KBr homogenizovan sa ispitivanim materijalima, a kao referentni uzorak korišćen je čist kalijum-bromid.

3.3 Određivanje pH vrednosti suspenzije i pH nultog naelektrisanja

Dominantni karakter kiselih, odnosno baznih površinskih funkcionalnih grupa čvrste faze materijala utvrđen je merenjem pH vrednosti suspenzije materijala (pH_{sus}) u vodi. Ova vrednost određivana je suspendovanjem $0,02\text{ g}$ materijala u $10,0\text{ cm}^3$ dejonizovane vode u zatvorenoj boci. Suspenzija je potom mešana na mešalici 24 h , a zatim je izmerena pH vrednost, odnosno pH_{sus} analiziranih materijala (Velinov i sar., 2018).

Tačka nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) predstavlja pH vrednost pri kojoj je površinsko naelektrisanje materijala neutralno, odnosno pH vrednost kada je suma pozitivnih jona i suma negativnih jona na površini materijala jednaka. pH_{PZC} sintetisanih materijala određivana je drift metodom koristeći inertni elektrolit KNO_3 (Yang i sar., 2004). Najpre je pripremljena serija rastvora inertnog elektrolita KNO_3 , nakon čega je pH vrednost rastvora podešavana u opsegu od $2,0$ do $10,0$ primenom odgovarajućih kiselih i baznih rastvora koji sadrže iste jone kao i korišćeni elektrolit. U tu svrhu korišćeni su rastvori HNO_3 i KOH koncentracije $0,01\text{ mol dm}^{-3}$, čime je izbegnut uticaj stranih jona na površinska svojstva ispitivanog materijala. Zabeležena je pH vrednost pre dodavanja materijala, obeležena kao pH. Potom je $0,02\text{ g}$ materijala suspendovano u $10,0\text{ cm}^3$ inertnog elektrolita podešene pH vrednosti u dobro zatvorenoj boci. Suspenzija je potom mešana na mešalici 24 h , a zatim je izmerena pH vrednost koja je obeležena kao pH_f . Rezultati se predstavljaju grafički, crtanjem grafika zavisnosti $\text{pH}_f = f(\text{pH})$, a vrednost pH_{PZC} se dobija u preseku dobijenih linija gde je pH_f jednako pH.

3.4 Ispitivanje sorpcione efikasnosti kompozita

Sorpciona efikasnost kompozita na bazi grafita je ispitivana uklanjanjem boje metilen plavo (MP) i reaktivne plave 19 (RP 19) iz vodenih rastvora. Eksperimenti su izvođeni sa 50,0 cm³ rastvora boje i 50,0 mg materijala, uz mešanje na magnetnoj mešalici brzinom od 200 o min⁻¹ u mraku na nativnoj pH vrednosti rastvora i sobnoj temperaturi, a potom centrifugirani (Hermle Z207 A centrifuga) na 5000 o min⁻¹ kako bi se odvojio sorbent. Istraživan je uticaj kontaktnog vremena, uticaj početne koncentracije boje i uticaj doze sorbenta. Koncentracija boje je određivana UV-Vis spektrofotometrom (Shimadzu UV-Vis 1650 PC) i rezultati su prikazani kao procenat uklanjanja boje u funkciji vremena.

Sorpciona efikasnost kompozita određena je na osnovu procenta uklanjanja boje (R_s , %) koji je izračunat korišćenjem sledeće jednačine:

$$R_s = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\% \quad (17)$$

gde je: C_0 - početna koncentracija boje u mg dm⁻³, a C_t - koncentracija boje u vremenu t u mg dm⁻³.

Sorpcioni kapacitet (Q , mg g⁻¹) je izračunat korišćenjem sledeće jednačine:

$$Q = \frac{C_0 - C_t}{m_s} * V \quad (18)$$

gde je: C_0 - početna koncentracija boje u mg dm⁻³, C_t - koncentracija boje u vremenu t u mg dm⁻³, m_s - masa sorbenta u g, a V - zapremina rastvora boje u dm³.

3.4.1 Uticaj kontaktnog vremena

Inicijalna koncentracija za MP boju bila je 100,0 mg dm⁻³, a za RP 19 boju je bila 10,0 mg dm⁻³. Alikvoti uzoraka su uzimani u unapred određenim vremenskim intervalima nakon 15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 i 360 min, a postupak je izvođen na gore pomenuti način.

3.4.2 Uticaj početne koncentracije boje

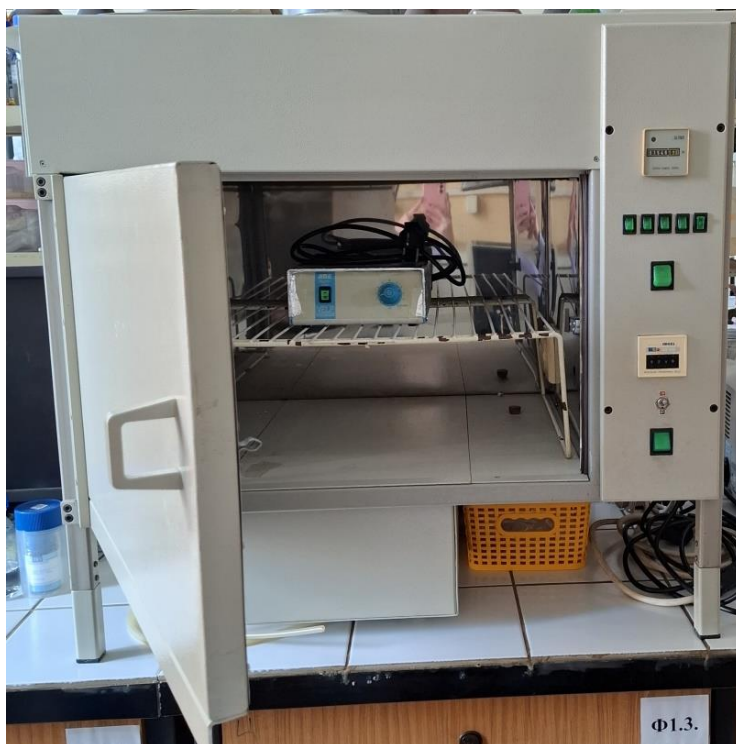
Testovi su sprovedeni za obe boje (MP i RB 19). Za MP boju početne koncentracije su bile 10,0; 20,0; 50,0 i 100,0 mg dm⁻³, a za RP 19 boju koncentracije su bile 1,0; 2,5; 5,0 i 10,0 mg dm⁻³. Rastvor boje zapremine 50,0 cm³ i 50,0 mg kompozita mešani su na magnetnoj mešalici u mraku 2 h, a postupak određivanja je izvođen na gore pomenuti način.

3.4.3 Uticaj doze sorbenta

Eksperimenti su sprovedeni za modifikovane kompozite, a doze sorbenata iznosile su 10,0; 20,0; 50,0 i 100,0 mg. Koncentracija MP boje bila je 10,0 mg dm⁻³, a RP 19 boje 1,0 mg dm⁻³. Rastvor boje zapremine 50,0 cm³ i određena količina kompozita mešani su na magnetnoj mešalici u mraku 2 h, a postupak određivanja je izvođen na gore pomenuti način.

3.5 Ispitivanje fotokatalitičke efikasnosti kompozita

Fotokatalitička efikasnost kompozita na bazi grafita i njegovih derivata (grafena/grafit-oksida) modifikovanih metalnim oksidima (TiO₂, ZrO₂ i ZnO) je ispitivana razgradnjom boje metilen plavo (MP) i reaktivne plave 19 (RP 19) iz vodenih rastvora, korišćenjem UV zračenja u UV reaktoru. Na Slici 5 je predstavljen UV reaktor korišćen u fotokatalitičkim tretmanima. U gornjem delu fotoreaktora smešteno je deset živinih UV lampi (pojedinačne snage 28 W), koje se mogu uključivati nezavisno u grupama od 2, 4, 6, 8 ili 10, čime se postiže intenzitet zračenja 730-1950 μW cm⁻². Unutrašnjost od sjajnog prohroma omogućava bolju refleksiju i efikasnije iskorišćenje zračenja. Uređaj ima sigurnosni mikroprekidač na vratima, tajmer do 160 minuta, opciju neprekidnog rada, utičnicu za dodatne aparate i merač ukupnog rada lampi. Procesni uslovi eksperimenta obuhvatali su primenu UV zračenja na talasnoj dužini maksimalne apsorpcije od 254 nm, pri čemu je korišćeno šest UV lampi. Ispitivanja su sprovedena na sobnoj temperaturi i pri nativnoj pH vrednosti rastvora boje.



Slika 5. UV fotoreaktor

Eksperimenti su izvođeni mešanjem $50,0 \text{ cm}^3$ rastvora boje i $50,0 \text{ mg}$ materijala u Petrijevoj šolji na magnetnoj mešalici brzinom od 200 o min^{-1} u UV reaktoru i centrifugirani (Hermle Z207 A centrifuga) na 5000 o min^{-1} kako bi se odvojio fotokatalizator. Istraživan je uticaj kontaktnog vremena, uticaj početne koncentracije boje i uticaj doze sorbenta. Koncentracija boje je određivana UV-Vis spektrofotometrom (Shimadzu UV-Vis 1650 PC) i rezultati su prikazani kao procenat razgradnje boje u funkciji vremena. Fotokatalitička efikasnost kompozita određena je na osnovu procenta razgradnje boje ($R_F, \%$) koji je izračunat korišćenjem sledeće jednačine:

$$R_F = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100\% \quad (19)$$

gde je: C_0 - početna koncentracija boje u mg dm^{-3} , a C_t - koncentracija boje u vremenu t u mg dm^{-3} .

3.5.1 Uticaj kontaktnog vremena

Inicijalna koncentracija za MP boju bila je $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, a za RP 19 boju je bila $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Alikvoti uzoraka su uzimani u unapred određenim vremenskim intervalima nakon 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min, a postupak je izvođen na gore pomenuti način. Nakon svakog snimanja, rastvor boje je vraćan nazad u reakcionu smešu.

3.5.2 Uticaj početne koncentracije boje

Eksperimenti su sprovedeni za obe boje (MP i RP 19). Za MP boju početne koncentracije su bile 10,0; 20,0; 50,0 i $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, a za RP 19 boju koncentracije su bile 1,0; 2,5; 5,0 i $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Alikvoti uzoraka su uzimani u unapred određenim vremenskim intervalima nakon 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min, a postupak je izvođen na gore pomenuti način. Nakon svakog snimanja, rastvor boje je vraćan nazad u reakcionu smešu.

3.5.3 Uticaj doze sorbenta

Testovi su sprovedeni za sva tri modifikovana kompozita (GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO), a doze sorbenata iznosile su 10,0; 20,0; 50,0 i $100,0 \text{ mg}$. Koncentracija MP boje bila je $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$, a RP 19 boje $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Alikvoti uzoraka su uzimani u unapred određenim vremenskim intervalima nakon 5, 10, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 i 120 min, a postupak je izvođen na gore pomenuti način. Nakon svakog snimanja, rastvor boje je vraćan nazad u reakcionu smešu.

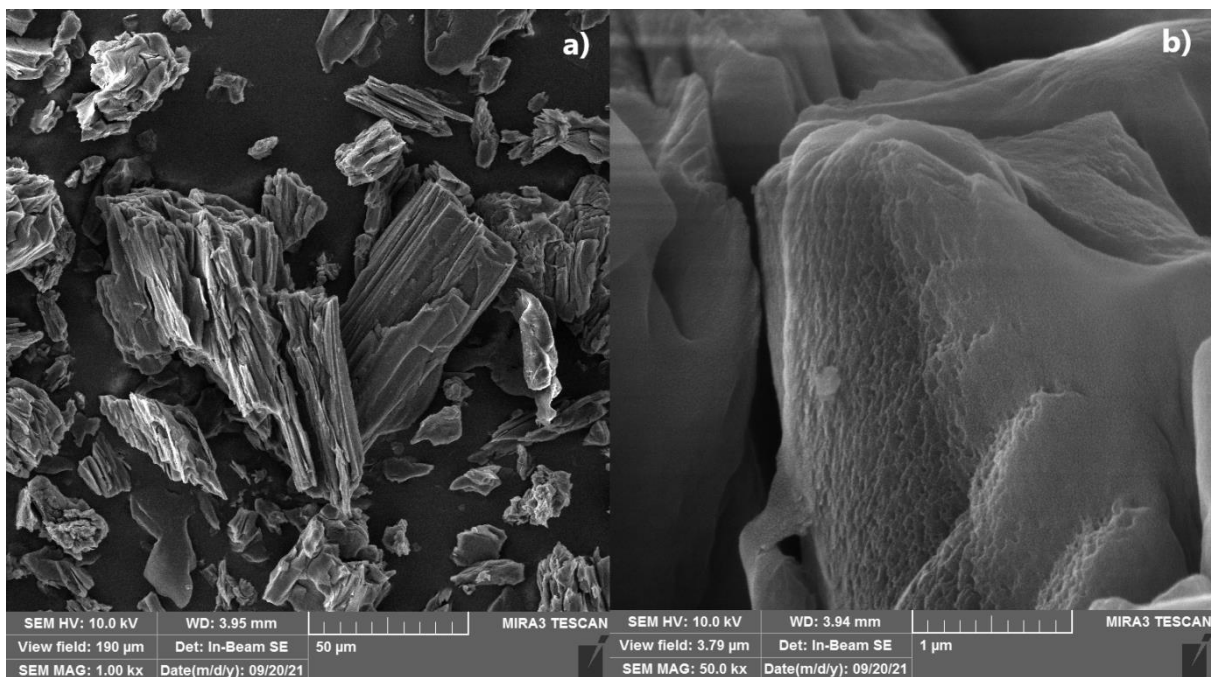
Rezultati i diskusija

4 Rezultati i diskusija

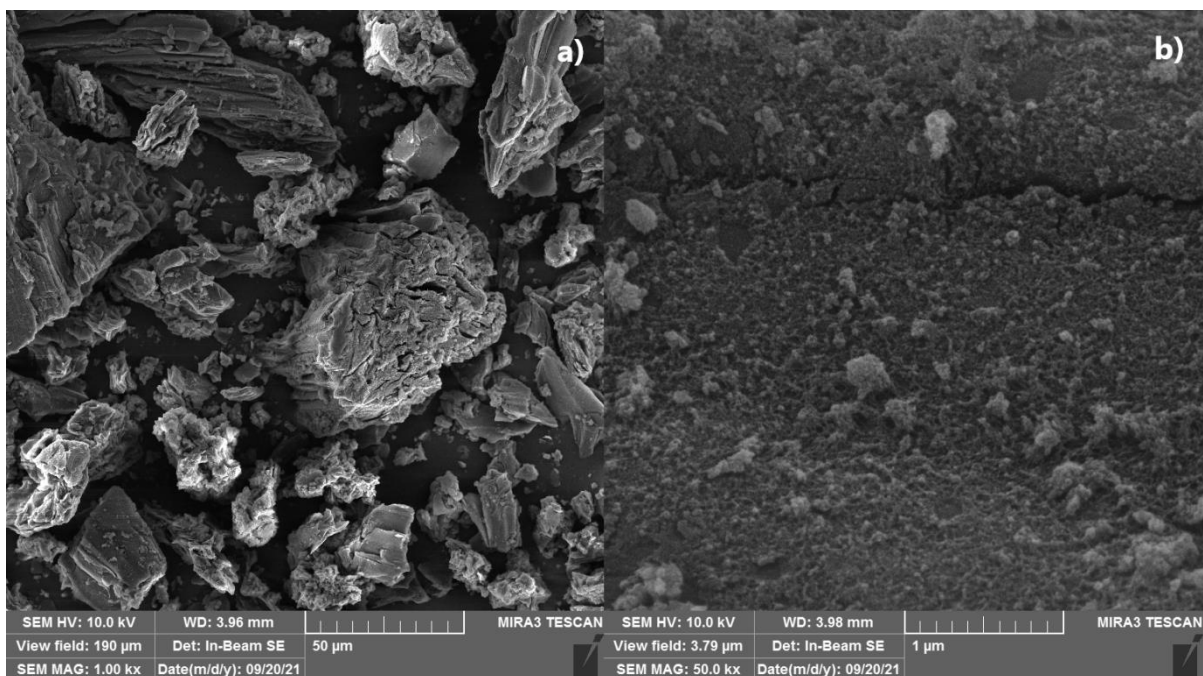
4.1 Fizičko-hemijska karakterizacija kompozita na bazi grafita

4.1.1 Morfološke karakteristike sintetisanih materijala

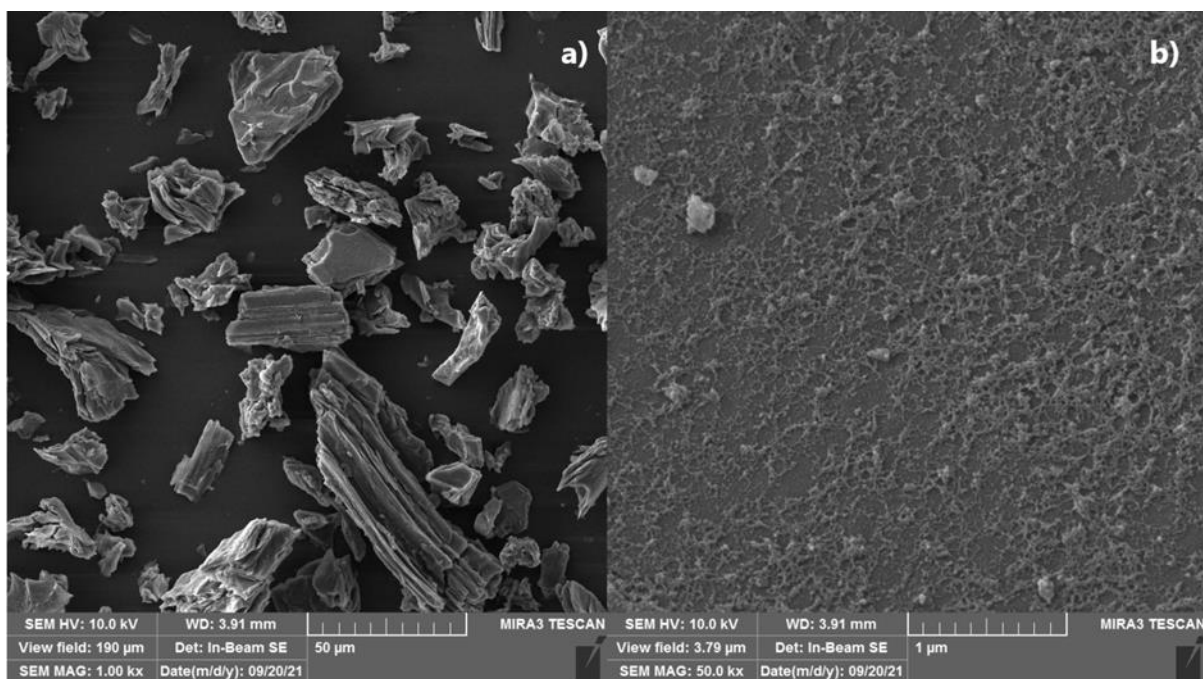
Na Slici 6 prikazani su SEM mikrografi čistog nemodifikovanog materijala na bazi grafita i njegovih derivata (grafena/grafit-oksida), dok su na slikama 7, 8 i 9 prikazane SEM mikrografije grafitnog materijala modifikovanog TiO_2 , ZrO_2 i ZnO metalnim oksidima, respektivno.



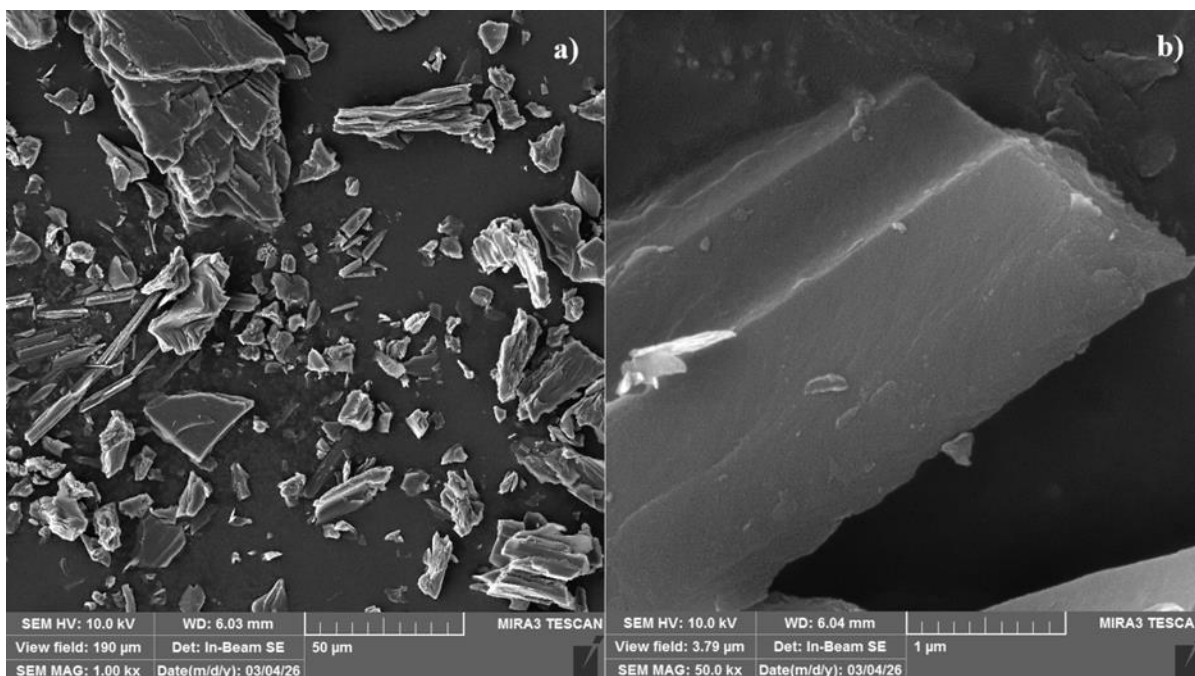
Slika 6. SEM mikrografije površine GO materijala na uvećanjima a) x1000 i b) x50000.



Slika 7. SEM mikrografije površine GO-TiO₂ kompozita na uvećanjima a) x1000 i b) x50000.



Slika 8. SEM mikrografije površine GO-ZrO₂ kompozita na uvećanjima a) x1000 i b) x50000.

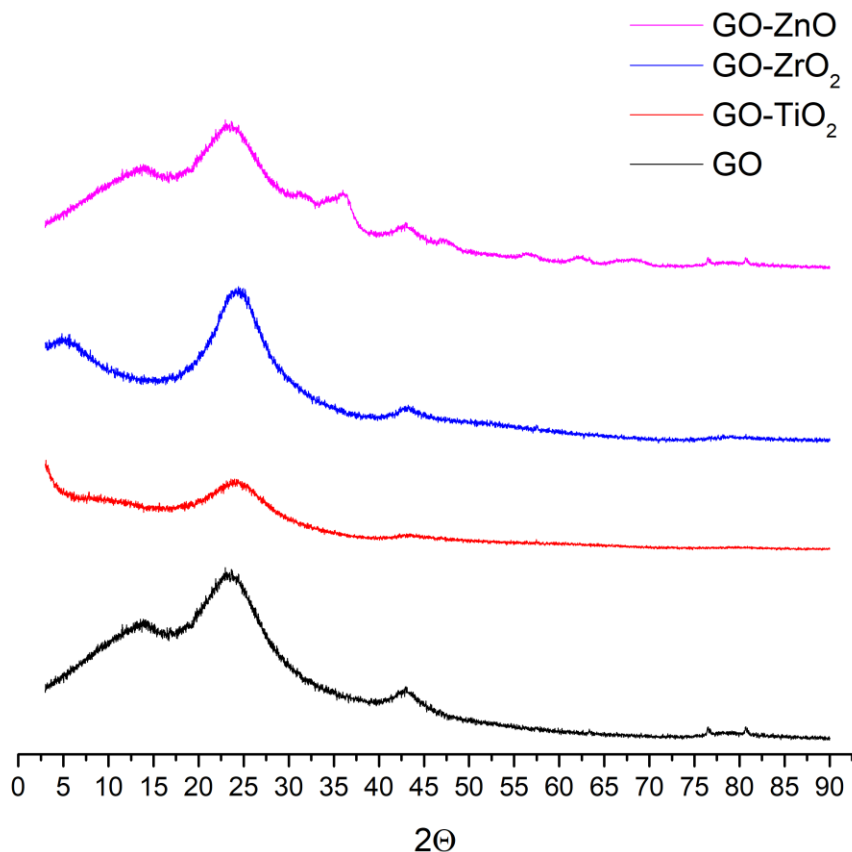


Slika 9. SEM mikrografije površine GO-ZnO kompozita na uvećanjima a) x1000 i b) x50000.

SEM mikrografije potvrđuju da materijal ima slojevitú strukturu i da se sastoji od agregata različitih veličina i oblika, sa srednjom veličinom čestica oko 20 μm . Može se uočiti da GO materijal (Slika 6) ima gušće raspoređenu strukturu grafitnih slojeva što ukazuje na nisku interkalaciju kiseonika u grafitne listove, što je u skladu sa delimično dobijenim eksfoliranim materijalom sa primesama grafit-oksida. Rezultat sličan ovom dobili su i Roksana Muzyka i saradnici, koji su sintetisali materijal na isti način primenom modifikovanog Hamers-Ofeman-ovog procesa (Muzyka i sar., 2017). Nakon modifikacije, SEM mikrografi pokazuju da materijal ima pločastu, delimično eksfoliranu strukturu GO agregata. Kod kompozita se primećuje ravnomerno raspoređen sloj metalnog oksida. Kod GO-TiO₂ kompozita (Slika 7), TiO₂ je ravnomerno raspoređen u vidu sitnih gromuljica, dok sloj ZrO₂ kod GO-ZrO₂ kompozita (Slika 8) podseća na paukovu mrežu. Kod kompozita GO-ZnO (Slika 9) vidimo ravnomerno raspoređen sloj ZnO koji podseća na premaz preko čestica GO. Mikrografi pokazuju da kod svih kompozita nije narušena eksfolirana struktura GO, čime je ostavljen prostor za pristup aktivnim centrima koji se nalaze između slojeva, dok su sa druge strane oksidi metala ravnomerno raspoređeni po površini čestica GO i dostupni za interakciju sa molekulima boje.

4.1.2 Strukturne osobine sintetisanih materijala

Na Slici 10 prikazani su XRD difraktogrami nemodifikovanog materijala na bazi grafita i njegovih derivata, kao i modifikovanih kompozita (GO-ZrO₂, GO-TiO₂ i GO-ZnO).



Slika 10. XRD difraktogrami GO-ZnO, GO-ZrO₂, GO-TiO₂ i GO kompozita.

Kao što se može videti sa datih difraktograma, kod svih analiziranih materijala se zapaža mali stepen kristaliteta. Difraktogram GO uzorka pokazuje dominantan širok pik na $2\theta = 26^\circ$, koji predstavlja refleksiju grafitnih ravni (Luo i sar., 2013). Takođe, prisutni su pikovi na $2\theta = 43^\circ$ i $2\theta = 13^\circ$, koji odgovaraju refleksijama ravni GO sa Miller-ovim indeksima (001) i (100) (Lai i sar., 2019). Shodno datim rezultatima, može se pretpostaviti da oksidacija grafita nije bila potpuna, pa su prisutne refleksije koje odgovaraju i grafitnim i grafit-oksidnim ravnima.

Materijali dobijeni nakon modifikacije sa odgovarajućim oksidima metala pokazuju slične strukturne osobine, obzirom da su difraktogrami veoma slični onom za nemodifikovan grafitni materijal. Jedina razlika je pomeranje $2\theta = 13^\circ$ pika ka manjim vrednostima; $2\theta = 5^\circ$ za

GO-TiO₂ i $2\theta = 7^\circ$ za GO-ZrO₂, dok se kod GO-ZnO kompozita ovaj pik javlja na gotovo istoj vrednosti 2θ kao i kod GO. U slučaju GO-ZrO₂ materijala, ovaj pik je jedva uočljiv i znatno nepravilnijeg oblika. Ne pojavljuju se refleksije koje odgovaraju TiO₂ (Chua i Pumera, 2014) i ZrO₂ (Bumajdad i sar., 2018), što je verovatno posledica niskog sadržaja ovih oksida metala u uzorku i odsustva termičkog tretmana neophodnog za formiranje kristalnih faza. Kod ZnO kompozita, javljaju se slabi pikovi na oko $2\theta = 31^\circ$ i $2\theta = 37^\circ$ karakteristični za ZnO, dok su ostali pikovi odsutni usled istog razloga kao i kod prethodna dva modifikovana kompozita (Ahmad i sar., 2013).

4.1.3 Teksturalne karakteristike materijala na bazi grafita

Rezultati dobijeni teksturalnom analizom nemodifikovanog grafitnog materijala dobijenog modifikovanom Hamers-Ofeman-ovom metodom i materijala sa udelima TiO₂, ZrO₂ i ZnO oksida dobijenih modifikovanom sol-gel metodom, praćenom refluks tretmanom prikazani su u Tabeli 3.

Tabela 3. Teksturalne karakteristike sintetisanih materijala na bazi grafita i njegovih derivata i modifikovanih kompozita određene BET metodom.

| Uzorak | Specifična površina S_{BET} (m ² g ⁻¹) | Ukupna površina pora S (m ² g ⁻¹) | Ukupna zapremina pora V (cm ³ g ⁻¹) | Srednji prečnik pora D (nm) |
|---------------------|---|--|--|-------------------------------|
| GO | 6,6 | 6,5 | 0,018 | 18,5 |
| GO-TiO ₂ | 45,8 | 48,3 | 0,036 | 3,8 |
| GO-ZrO ₂ | 51,3 | 48,4 | 0,051 | 7,6 |
| GO-ZnO | 45,3 | 46,9 | 0,041 | 5,7 |

Na osnovu dobijenih rezultata može se primetiti da čist materijal na bazi grafita ima malu specifičnu površinu i nisku poroznost, dok se modifikacijom vrednost ovih parametara znatno poboljšava. Može se zapaziti da specifična površina materijala za čist GO iznosi 6,6 m² g⁻¹, dok se nakon modifikacije metalnim oksidima ona znatno povećava i iznosi: 45,8 m² g⁻¹ kod GO-TiO₂, 51,3 m² g⁻¹ kod GO-ZrO₂ i 45,3 m² g⁻¹ kod GO-ZnO. Vrednost specifične površine prirodnog ljuspastog, nemodifikovanog grafita iznosi oko 7,0 m² g⁻¹ (Li i sar., 2008), pa se može

zaključiti da se na ovaj način dobio materijal slične površine kao i prirodno dostupan grafit. Maria del Prado Lavin-Lopez i saradnici su u svom radu pokazali da se specifična površina grafita povećala sa $1,7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ nakon primene modifikovane Hamers-ove metode sinteze grafit-oksida na $22,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, a da se ukupna zapremina pora povećala sa $0,038 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ na $0,113 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Lavin-Lopez i sar., 2016). Ukoliko poredimo ove rezultate sa onim dobijenim u ovom radu, može se zaključiti da je dobijen grafitni materijal sa primesama svojih derivata, grafena i grafit-oksida, obzirom da je vrednost specifične površine između ove dve vrednosti pomenute u prethodnoj referenci. Takođe, može se zapaziti mala ukupna zapremina pora kod grafitnog materijala ($0,018 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), dok BJH analiza ukazuje na prisustvo mezopora sa relativno velikim srednjim prečnikom (18,5 nm), što sugeriše da je poroznost uglavnom rezultat međučestičnih prostora, a ne dobro razvijene unutrašnje porozne strukture. Srednji prečnik pora dobijenog GO materijala je u skladu sa literaturno dostupnim podacima, gde se vrednosti kreću oko 19,0 nm (Bradder i sar., 2011).

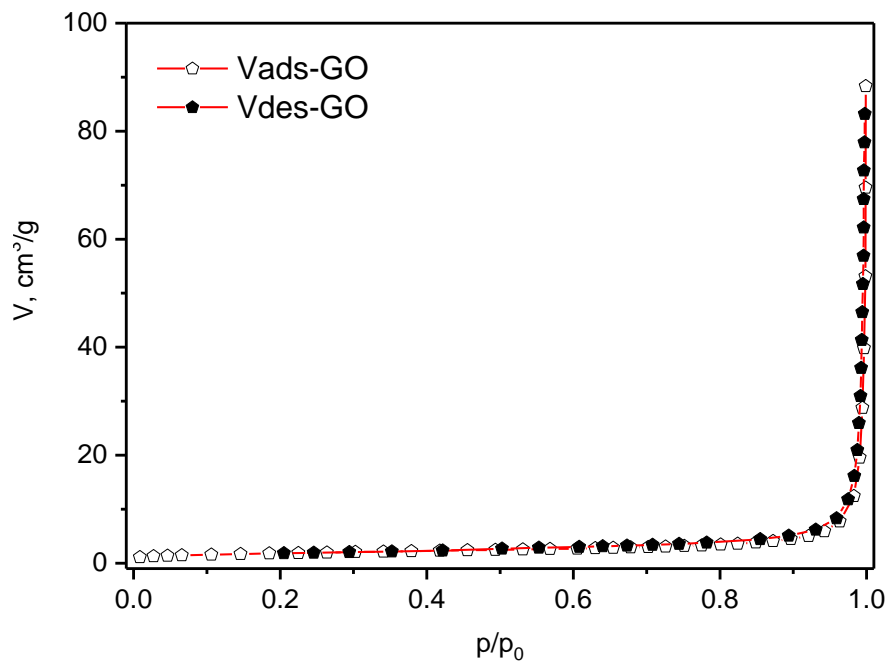
Veća specifična površina kompozita može se objasniti prisustvom malih, dispergovanih čestica oksida metala na površini GO. Kako se fotokatalitički proces odvija na površini materijala, dobijeni rezultati pokazuju da se na ovaj način dobijaju potencijalno efikasni fotokatalizatori sa grafitnom osnovom dopirani metalnim oksidima (TiO_2 , ZrO_2 i ZnO). Takođe se zapaža znatno povećanje ukupne površine pora sa $6,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kod GO materijala na $48,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kod GO- TiO_2 , $48,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kod GO- ZrO_2 i $46,9 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ kod GO- ZnO . Nasuprot tome, dolazi do značajnog smanjenja srednjeg prečnika pora nakon modifikacije, i to sa 18,5 nm za čist GO na 3,8 nm za GO- TiO_2 , 7,6 nm za GO- ZrO_2 i 5,7 nm za GO- ZnO .

Dopiranje sa TiO_2 značajno menja teksturalna svojstva materijala. Specifična površina GO- TiO_2 kompozita raste skoro sedam puta ($45,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), dok se ukupna zapremina pora udvostručuje ($0,036 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Istovremeno dolazi do značajnog smanjenja srednjeg prečnika pora na 3,8 nm, što ukazuje na formiranje finije mezoporne strukture. Ovakav efekat može se objasniti disperzijom TiO_2 nanočestica na grafitnom sloju, čime se stvara veći broj manjih pora. Povećanje ukupne površine pora dobijene Kaganer metodom dodatno potvrđuje razvoj površine materijala gde su smešteni aktivni centri značajni za sorpcione i fotokatalitičke procese. Dobijeni rezultati su u korelaciji sa rezultatima koje su dobili Baldissarelli i saradnici, koji su potvrdili da je specifična površina GO- TiO_2 kompozita $49,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Baldissarelli i sar., 2015).

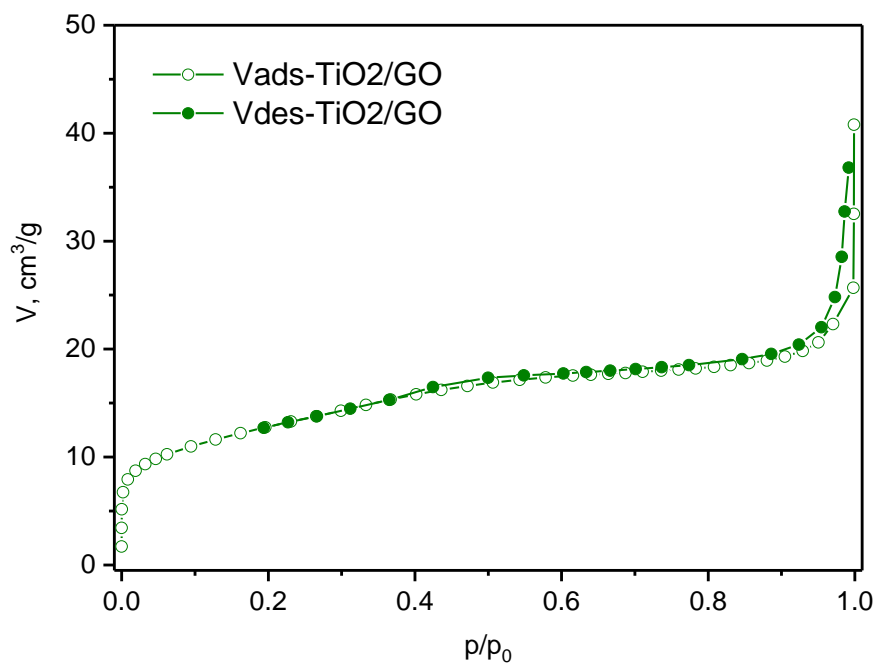
Značajan porast specifične površine primećen je i kod GO-ZrO₂ kompozita (51,3 m² g⁻¹), uz najveću ukupnu zapreminu pora (0,051 cm³ g⁻¹). Iako je srednji prečnik pora veći nego kod GO-TiO₂ kompozita (7,6 nm), on je i dalje znatno manji u odnosu na nemodifikovani GO. Ovo ukazuje na mezopornu strukturu, pogodnu za difuziju molekula različitih dimenzija. Veća zapremina pora kod GO-ZrO₂ kompozita može se dovesti u vezu sa specifičnom morfologijom ZrO₂ čestica. Kod materijala kod kojih je u potpunosti izvršena oksidacija grafita u grafit-oksidi, zabeležena je znatno veća specifična površina, što su potvrdili i Zong i saradnici i dobili specifičnu površinu kompozita na bazi grafit-oksida sa ZrO₂ od 160,1 m² g⁻¹ (Zong i sar., 2013).

Kao i kod ostala dva modifikovana kompozita, i u slučaju GO-ZnO je zabeležen porast specifične površine (45,3 m² g⁻¹) uz povećanje ukupne zapremine pora (0,041 cm³ g⁻¹). Što se tiče srednjeg prečnika pora, zabeleženo je da je došlo do značajnog smanjenja, sa 18,5 nm na 5,7 nm, što ima veliki značaj kod difuzije različitih molekula. Ding i saradnici (Ding i sar., 2025) su pokazali promenu specifične površine grafitnog materijala nakon dopiranja ZnO, sa 8,1 m² g⁻¹ za čist ZnO na 31,5 m² g⁻¹ za ZnO-GO kompozit, što je u skladu sa rezultatima dobijenim u ovoj disertaciji.

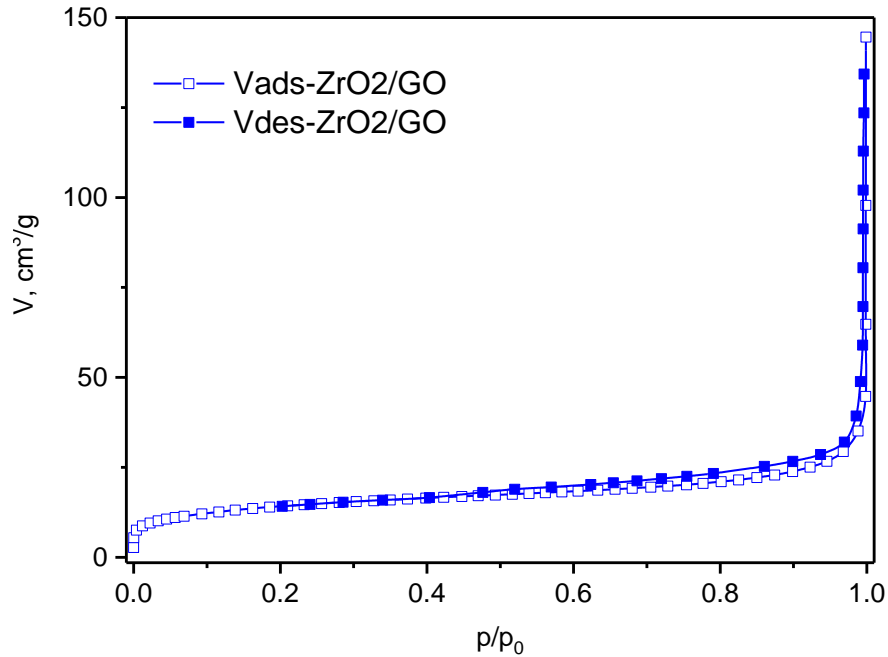
Kriva izoterme adsorpcije-desorpcije azota za nemodifikovani materijal na bazi grafita i njegovih derivata prikazana je na Slici 11, dok su krive izoterme za GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO kompozite prikazane na slikama 12, 13, i 14 respektivno.



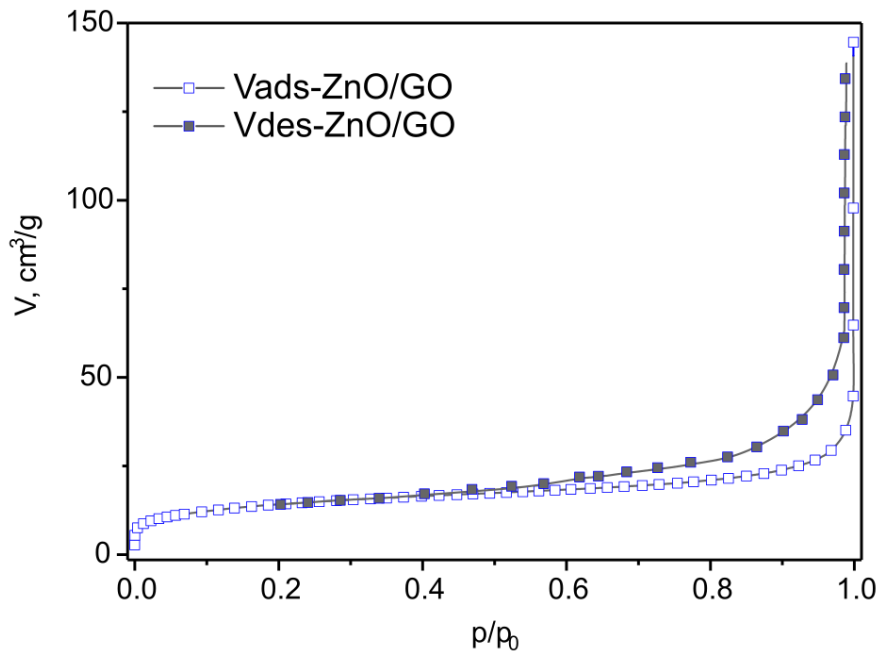
Slika 11. N₂ adsorpciono-desorpciona izoterma uzorka GO.



Slika 12. N₂ adsorpciono-desorpciona izoterma uzorka GO-TiO₂.



Slika 5. N₂ adsorpciono-desorpciona izoterma uzorka GO-ZrO₂.



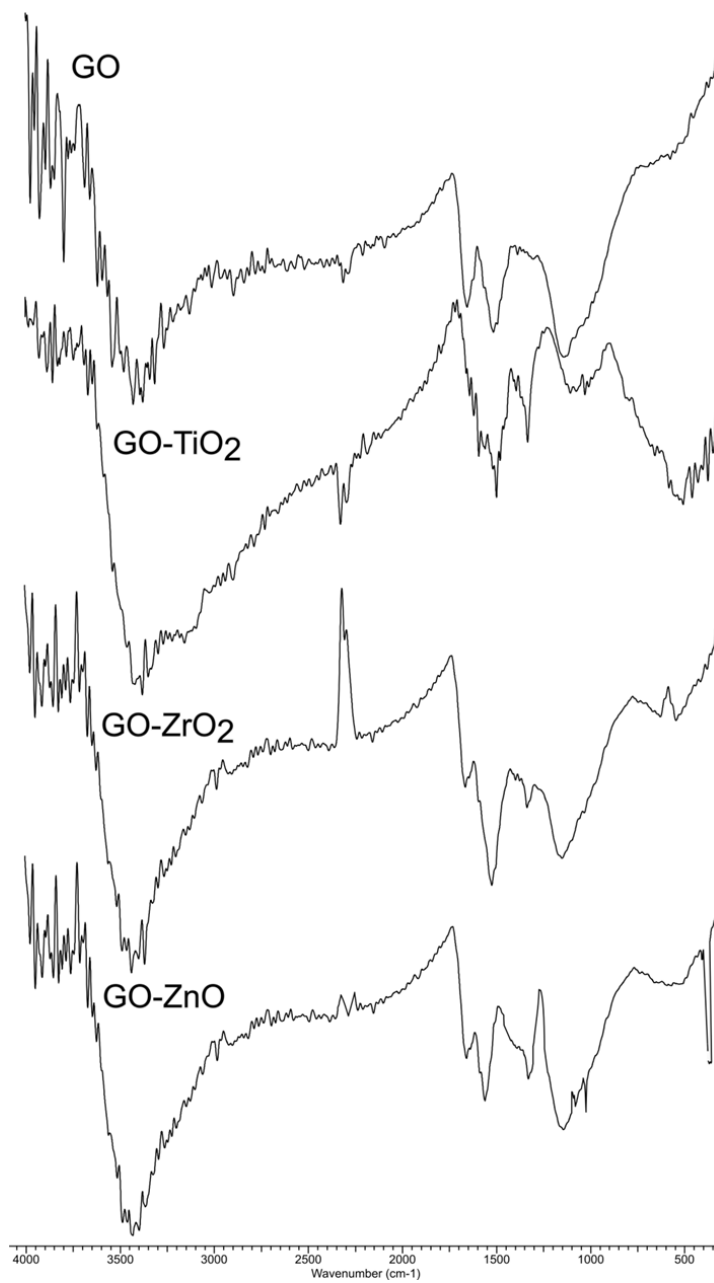
Slika 6. N₂ adsorpciono-desorpciona izoterma uzorka GO-ZnO.

Sa datih slika 11, 12, 13 i 14 može se zaključiti da N₂ adsorpciono-desorpciona izoterma za sve analizirane materijale pripada tipu II, što znači da su uzorci neporozni ili makroporozni materijali. Oblik izoterme tipa II karakterističan je za neograničenu monoslojnu-višeslojnu

adsorpciju gde ravnija oblast u sredini ukazuje na formiranje monosloja. Ovaj tip krive predstavlja reverzibilnu izotermu gde je odnos pritiska p/p_0 visok (Thommes i sar., 2015). Porast izoterme kako se odnos p/p_0 povećava odgovara formiranju dodatnih slojeva adsorbovanih molekula gasa na vrhu monosloja, gde manje primetni prevoj na krivoj ukazuje na značajnu količinu preklapanja monoslojne pokrivenosti i početak višeslojne adsorpcije (Alver i Metin, 2012). Histereziona petlja tipa H3 je karakteristična za sve uzorke, što potvrđuje nalaze SEM-a da se sintetisani materijali sastoje od nekrutih agregata pločastih čestica ili sistema pora koji se sastoje od makropora koje nisu u potpunosti ispunjene kondenzatom pora (Thommes i sar., 2015).

4.1.4 Površinska svojstva sintetisanih materijala na bazi grafita

Identifikacija karakterističnih funkcionalnih grupa sintetisanih materijala vršena je FTIR spektralnom analizom i dobijeni FTIR spektri za analizirane uzorke su prikazani na Slici 15. Trake prisutne u spektrima potvrđuju prisustvo funkcionalnih grupa i hemijskih veza koje su karakteristične za sintetisane materijale.



Slika 15. FTIR spektri GO, GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO kompozita.

Ukoliko posmatramo FTIR spektar nemodifikovanog grafitnog materijala, možemo uočiti široku transmisionu traku koja se javlja na oko 3443 cm^{-1} koja potiče od vibracija O–H hemijskih veza. Sa izuzetkom trake na 645 cm^{-1} , koja predstavlja savijajuće vibracije O–H veza, većina ostalih detektovanih pikova odgovara vibracijama C=C i C–O veza. Vibracije C–O–C pripisuju se prisustvu trake na oko 1100 cm^{-1} (Di i sar., 2016), dok se kovalentni sulfati ili C–O vibracije povezuju sa trakom na oko 1212 cm^{-1} . Različite C=C vibracije predstavljene su pikovima na 1563 , 1583 i 1630 cm^{-1} , dok su C=O vibracije predstavljene trakom na oko 1719 cm^{-1} (Titelman i sar., 2005).

U FTIR spektru GO-TiO₂ kompozita prisutna je široka traka u opsegu $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ sa dva izražena pika na oko 3176 cm^{-1} i 3440 cm^{-1} , koji potiču od istežućih vibracija hidroksilnih grupa u uzorku (Khan i sar., 2019). Traka koja odgovara C=O vibracijama u blizini 1700 cm^{-1} izostaje u GO-TiO₂ kompozitu, dok su prisutni pikovi C=C vibracija na 1561 cm^{-1} i 1653 cm^{-1} . Između ova dva pika nalazi se mali pik na oko 1630 cm^{-1} , koji se može pripisati Ti–OH vezama. Traka na 1400 cm^{-1} ukazuje na prisustvo Ti–O hemijskih veza (Khan i sar., 2019). Još jedna važna činjenica jeste odsustvo trake na 1100 cm^{-1} , koji odgovara istežućim vibracijama C–O–C veza, kao i prisustvo trake na 595 cm^{-1} , koji ukazuje na formiranje Ti–O–C veza (Jadoon i Pham, 2024).

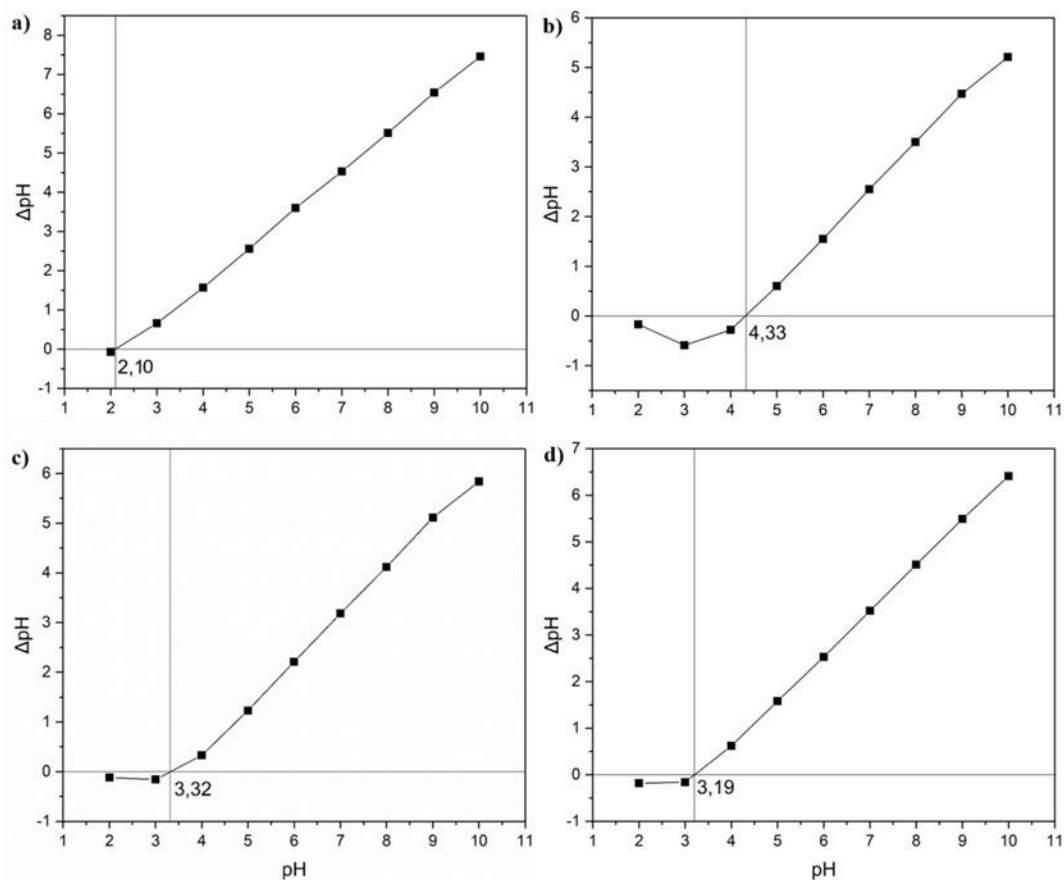
Slično kao i kod GO-TiO₂ kompozita, u FTIR spektru GO-ZrO₂ uzorka se uočava odsustvo trake na oko 1100 cm^{-1} koja odgovara istežućim vibracijama C–O–C veza, kao i odsustvo traka na oko 1563 cm^{-1} i 1630 cm^{-1} koje odgovaraju C=C vibracijama. Prisustvo trake na 630 cm^{-1} ukazuje na formiranje Zr–O veza (Chitoria i sar., 2023), dok traka na oko 1400 cm^{-1} dokazuje prisustvo Zr–O–C veza, usled kompleksiranja $\text{Zr}^{4+} - \text{COO}^-$. Ostale prisutne trake su karakteristične za uobičajene vibracije i hemijske veze grafita/grafit-oksida: 1219 cm^{-1} za C–O, 1583 cm^{-1} za istežuću C=C vibraciju, 1719 cm^{-1} za C=O i 3442 cm^{-1} za hidroksilnu grupu (Luo i sar., 2013).

U slučaju GO-ZnO kompozita, identično kao i kod prethodna dva modifikovana kompozita, u FTIR spektru se uočava odsustvo trake na oko 1100 cm^{-1} koja odgovara istežućim vibracijama C–O–C veza. Prisustvo traka na oko 460 i 550 cm^{-1} ukazuje na formiranje Zn–O veza (Hussein i sar., 2025), dok traka na oko 1400 cm^{-1} predstavlja indikator kompleksiranja

Zn^{2+} – karboksilat (Palacios i sar., 2004). Ostale prisutne trake su karakteristične za uobičajene vibracije i hemijske veze grafita/grafen-oksida: 1210 cm^{-1} za C–O, 1620 cm^{-1} za istežuću C=C vibraciju, 1710 cm^{-1} za C=O i 3412 cm^{-1} za hidroksilnu grupu (Luo i sar., 2013).

4.1.5 Acido-bazna analiza sintetisanih materijala

Rezultati dobijeni ispitivanjem pH vrednosti suspenzije (pH_{sus}) i pH vrednosti nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) čistog grafitnog materijala dobijenog modifikovanom Hamers-Ofemanovom metodom i kompozita sa udelima TiO_2 , ZrO_2 i ZnO oksida dobijenih modifikovanom sol-gel metodom, praćenom refluks tretmanom prikazani su u Tabeli 4. Na Slici 16 predstavljeni su grafici na osnovu kojih je određena pH_{PZC} vrednost drift metodom za sve sintetisane materijale.



Slika 7. Grafici dobijeni primenom drift metode za određivanje pH_{PZC} vrednosti sintetisanih materijala: a) GO; b) GO-TiO₂; c) GO-ZrO₂; d) GO-ZnO.

Tabela 4. Acido-bazna svojstva sintetisanih materijala na bazi grafita i njegovih derivata i kompozita modifikovanih metalnim oksidima.

| Materijal | pH _{sus} | pH _{PZC} |
|---------------------|-------------------|-------------------|
| GO | 2,89 | 2,10 |
| GO-TiO ₂ | 6,83 | 4,33 |
| GO-ZrO ₂ | 5,48 | 3,32 |
| GO-ZnO | 4,50 | 3,19 |

Postupak suspendovanja sintetisanih materijala u demineralizovanoj vodi dovodi do reakcija između baznih i kiselih grupa na površini materijala i vode, što dalje dovodi do promene pH vrednosti suspenzija. Na osnovu dobijenih rezultata može se videti da se modifikovanjem čistog GO materijala određenim oksidima metala povećala pH vrednost, sa 2,89 za čist GO, do čak 6,83 za GO-TiO₂ kompozit. Iz ovih rezultata proizilazi da su se procesom modifikacije čistog grafitnog materijala dobili kompoziti sa povećanim udelom baznih funkcionalnih grupa na površini materijala.

Pri pH_{PZC} vrednosti, površinsko naelektrisanje materijala je neutralno, što uzrokuje minimalnu jačinu izoelektričnih sila između čestica sorbenta odnosno fotokatalizatora u sistemu. Za pH vrednosti veće i manje od pH_{PZC}, površinsko naelektrisanje fotokatalizatora je negativno i pozitivno, respektivno. Pri pH vrednostima nižim od pH_{PZC}, površina materijala je pozitivno naelektrisana usled protonovanja površinskih funkcionalnih grupa, što generalno favorizuje elektrostatičko privlačenje anjonskih vrsta u rastvoru. Suprotno tome, pri pH vrednostima višim od pH_{PZC}, dolazi do deprotonacije ovih grupa, pa površina postaje negativno naelektrisana i podstiče sorpciju katjonskih vrsta. Ova razlika u površinskom naelektrisanju je od velikog značaja za optimizaciju uslova sorpcije i selektivnost prema različitim polutantima. Na osnovu ovoga se može objasniti bolje uklanjanje katjonske metilen plavo boje, čija je nativna pH vrednost rastvora iznosila 5,81 i veća je od pH_{PZC} vrednosti sva četiri kompozita.

Literaturno dostupan podatak za pH_{PZC} vrednost za TiO₂ materijal iznosi 6,50 (García i Matos, 2010), pa se može zaključiti da se korišćenjem ovog metalnog oksida kao dopanta za formiranje GO-TiO₂ kompozit smanjuje i pH_{PZC} ovog kompozita na 4,33 što uslovljava i različit

stepen uklanjanja različito naelektrisanih čestica. Isti je slučaj i kod čistog ZnO materijala, gde je izmerena pH_{PZC} vrednost čak 9,20 (Zyoud i sar., 2019), gde se dobijanjem GO-ZnO kompozita još značajnije smanjuje ova vrednost ($pH_{PZC} = 3,19$). Najmanje smanjenje pH_{PZC} vrednosti, kada poredimo čist metalni oksid i sintetisan kompozit sa grafitnim materijalom, javlja se kod ZrO_2 , gde je $pH_{PZC} = 3,90$ za čist oksid (Muhammad i sar., 2012), dok se kod GO- ZrO_2 kompozita ta vrednost smanjuje na 3,32.

4.2 Sorpciona primena sintetisanih materijala za uklanjanje boja

Sintetisani modifikovani kompoziti na bazi grafita i njegovih derivata primenjeni su za uklanjanje dva različita polutanta, katjonske tekstilne boje metilen plavo (MP) i anjonske tekstilne boje reaktivne plave 19 (RP 19). Kako tekstilne boje predstavljaju značaj izvor zagađenja vode, i mehanizam uklanjanja katjonskih i anjonskih boja je različit, značajno je da se za njihovo uklanjanje koristi sorbent koji ima mogućnost uklanjanja oba tipa boje.

U cilju određivanja najoptimalnijih uslova sorpcionog procesa za uklanjanje polutanata iz vodenih rastvora, vršena je optimizacija sledećih parametara sorpcije: kontaktno vreme, početna koncentracija rastvora boje i količina, odnosno doza primenjenog sorbenta. Izbor pomenutih parametara kao ključnih parametara sorpcionih procesa zasniva se na njihovom fundamentalnom uticaju na kinetiku, kapacitet i mehanizam sorpcije, kao i na ukupnu efikasnost uklanjanja polutanata iz vodenih sistema. Kontaktno vreme predstavlja osnovni kinetički parametar koji omogućava uvid u brzinu procesa sorpcije i uspostavljanje ravnoteže, sa posebnim akcentom u slučaju katjonskih i anjonskih boja, jer razlike u njihovoj strukturi i naelektrisanju direktno utiču na dinamiku vezivanja za površinu sorbenta. Početna koncentracija boje omogućava procenu maksimalnog sorpcionog kapaciteta i modelovanje izoterma sorpcije, kao i procenu ponašanja iste količine sorbenta pri niskim i visokim koncentracijama polutanata, što je od posebnog značaja za realne sisteme otpadnih voda gde koncentracije boja mogu značajno varirati. Doza, odnosno količina sorbenta direktno utiče na aktivnu površinu i broj dostupnih aktivnih centara za vezivanje boje, i predstavlja bitan parametar za optimizaciju efikasnosti i ekonomske isplativosti procesa.

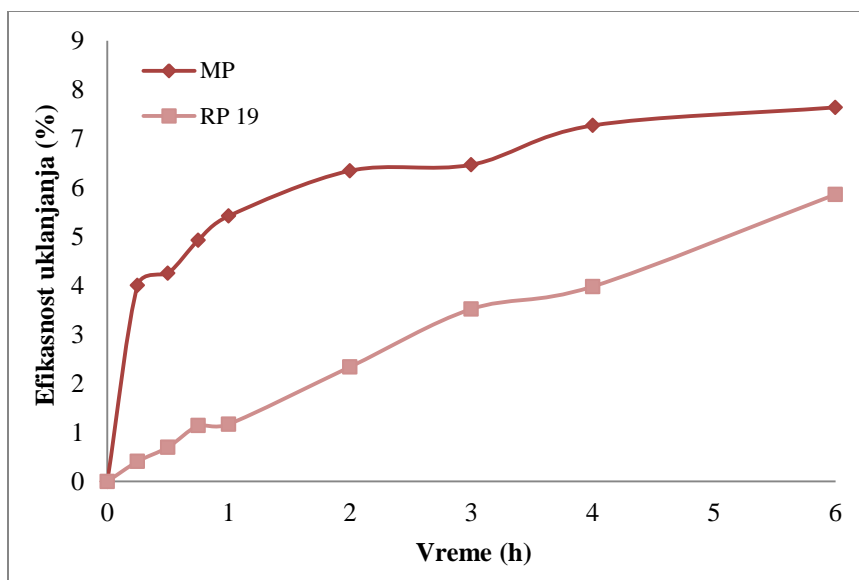
4.2.1 Uticaj kontaktnog vremena

Ispitivan je uticaj kontaktnog vremena na uklanjanje MP i RP 19 boje iz vodenih rastvora upotrebom grafitnih kompozita modifikovanih različitim metalnim oksidima (TiO_2 , ZrO_2 i ZnO). Početna koncentracija MP boje iznosila je $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, dok je za RP 19 bila $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Količina kompozita od $50,0 \text{ mg}$ je pomešana sa $50,0 \text{ cm}^3$ rastvora boje i mešana u mraku na magnetnoj mešalici. Sorpcioni proces je trajao 6 h gde su alikvoti uzoraka uzimani u unapred određenim vremenskim intervalima. Uslovi eksperimenata su detaljno opisani u eksperimentalnom delu, sekcija 3.4.1.

Efikasnost uklanjanja boje predstavljena kao procenat uklanjanja boje (R_s) izračunata je korišćenjem jednačine 17 date u eksperimentalnom delu, a rezultati dobijeni za uklanjanje obe boje upotrebom modifikovanih grafitnih kompozita izraženi su kao efikasnost uklanjanja boje u funkciji vremena i sumirani su u Tabeli 5 i predstavljeni grafički na Slici 17 za GO- TiO_2 kompozit; za GO- ZrO_2 kompozit u Tabeli 6 i Slici 18; za GO- ZnO kompozit rezultati su predstavljeni u Tabeli 7 i Slici 19.

Tabela 5. Efikasnost sorpcionog uklanjanja MP i RP 19 boje u procentima modifikovanim kompozitom GO- TiO_2 .

| Vreme (h) | Efikasnost uklanjanja MP (%) | Efikasnost uklanjanja RP 19 (%) |
|-----------|------------------------------|---------------------------------|
| 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 0,25 | 4,00 | 0,41 |
| 0,50 | 4,25 | 0,70 |
| 0,75 | 4,93 | 1,14 |
| 1,00 | 5,42 | 1,17 |
| 2,00 | 6,34 | 2,34 |
| 3,00 | 6,47 | 3,52 |
| 4,00 | 7,27 | 3,98 |
| 6,00 | 7,64 | 5,86 |

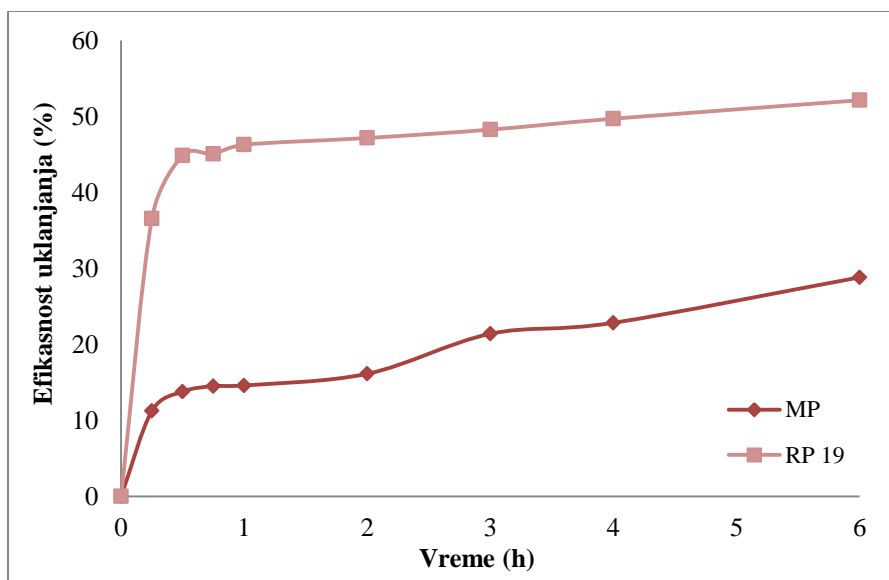


Slika 8. Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja MP i RP 19 boja modifikovanim kompozitom GO-TiO₂; početna koncentracija MP boje 100,0 mg dm⁻³, početna koncentracija RP 19 boje 10,0 mg dm⁻³; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Na osnovu rezultata prikazanih u Tabeli 5 i na Slici 17, može se uočiti veoma sličan procenat uklanjanja MP i RP 19 boje primenom kompozita GO-TiO₂ kao sorbenta nakon 6 h sorpcionog tretmana, iako je brzina uklanjanja znatno veća kod uklanjanja MP boje, naročito u toku prvih 15 min tretmana.

Tabela 6. Efikasnost sorpcionog uklanjanja MP i RP 19 boje u procentima modifikovanim kompozitom GO-ZrO₂.

| Vreme (h) | Efikasnost uklanjanja MP (%) | Efikasnost uklanjanja RP 19 (%) |
|-----------|------------------------------|---------------------------------|
| 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 0,25 | 11,23 | 36,55 |
| 0,50 | 13,77 | 44,83 |
| 0,75 | 14,50 | 45,05 |
| 1,00 | 14,59 | 46,26 |
| 2,00 | 16,12 | 47,48 |
| 3,00 | 21,38 | 48,25 |
| 4,00 | 22,83 | 49,69 |
| 6,00 | 28,81 | 52,12 |

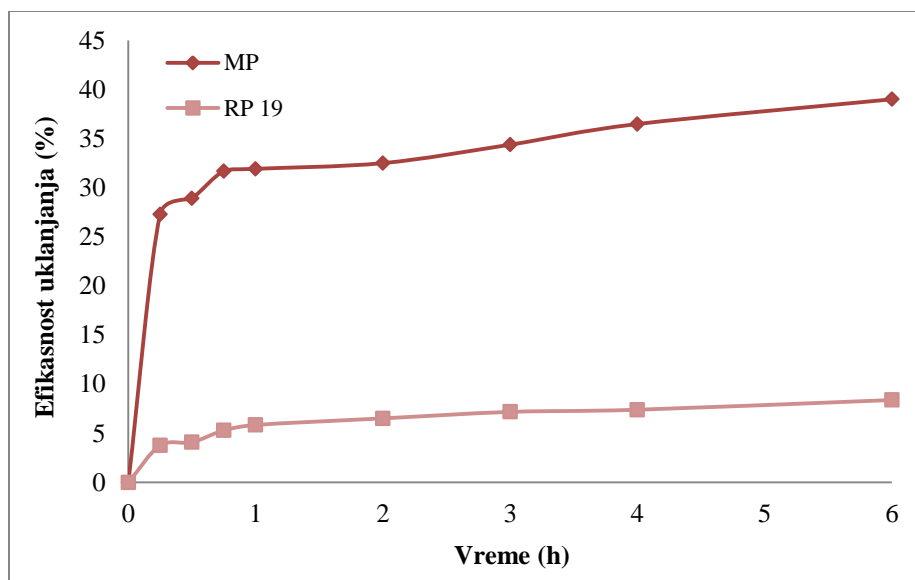


Slika 9. Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja MP i RP 19 boje modifikovanim kompozitom GO-ZrO₂; početna koncentracija MP boje 100,0 mg dm⁻³, početna koncentracija RP 19 boje 10,0 mg dm⁻³; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Za razliku od GO-TiO₂ kompozita, GO-ZrO₂ kompozit pokazuje različit afinitet u uklanjanju katjonske MP i anjonske RP 19 boje. Kao što se može videti iz Tabele 6, nakon 6 h tretmana je zabeleženo uklanjanje MP boje od 28,82% dok je uklanjanje RP 19 boje bilo skoro duplo veće.

Tabela 7. Efikasnost sorpcionog uklanjanja MP i RP 19 boje u procentima modifikovanim kompozitom GO-ZnO.

| Vreme (h) | Efikasnost uklanjanja MP (%) | Efikasnost uklanjanja RP 19 (%) |
|-----------|------------------------------|---------------------------------|
| 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 0,25 | 27,29 | 3,76 |
| 0,50 | 28,93 | 4,09 |
| 0,75 | 31,68 | 5,30 |
| 1,00 | 31,92 | 5,85 |
| 2,00 | 32,50 | 6,52 |
| 3,00 | 34,38 | 7,18 |
| 4,00 | 36,48 | 7,40 |
| 6,00 | 39,00 | 8,39 |



Slika 19. Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost uklanjanja MP i RP 19 boja modifikovanim kompozitom GO-ZnO; početna koncentracija MP boje $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, početna koncentracija RP 19 boje $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Suprotno od GO-ZrO₂ kompozita, GO-ZnO kompozit je pokazao veći afinitet u uklanjanju katjonske MP boje, nego prema uklanjanju anjonske RP 19 boje. Osim što se može uočiti znatno veća efikasnost uklanjanja katjonske boje, takođe se javlja i znatno brže početno uklanjanje ove boje, što se može videti sa Slike 19.

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da efikasnost ispitivanih kompozita značajno zavisi od vrste dopanta korišćenog kod modifikacije grafitnog materijala, kao i od prirode boje (katjonske ili anjonske). Među modifikovanim kompozitima, GO-ZnO se pokazao kao najefikasniji za uklanjanje MP boje, dok je GO-ZrO₂ kompozit pokazao najveći stepen uklanjanja RP 19 boje. Nasuprot tome, GO-TiO₂ kompozit je pokazao najnižu efikasnost u uklanjanju obe ispitivane boje.

Modifikacijom grafitnog materijala sa ZrO₂ oksidom značajno je poboljšana efikasnost uklanjanja anjonske RP 19 boje u odnosu na ostala dva kompozita. Iako je zabeležena povećana efikasnost uklanjanja RP 19 boje, efikasnost uklanjanja MP boje je skoro duplo manja u odnosu na MP boju za isti vremenski period.

Već je pomenuto da se kao najmanje efikasan sorbent izdvojio GO-TiO₂ kompozit. U ovom kompozitu, neke od površinskih funkcionalnih grupa GO materijala su vezane za TiO₂ čestice i nisu dostupne molekulima boje, što rezultira značajnim smanjenjem procenta uklanjanja boje. (Cano i sar., 2023; Jahan i sar., 2022).

4.2.2 Uticaj početne koncentracije boje

Uticaj početne koncentracije rastvora boje na efikasnost njihovog uklanjanja predstavlja važan faktor koji direktno određuje performanse datih sorpcionih sistema. Početne koncentracije MP boje korišćene u ovim tretmanima iznosile su 10,0; 20,0; 50,0 i 100,0 mg dm⁻³, dok su za boju RP 19 iznosile 1,0; 2,5; 5,0 i 10,0 mg dm⁻³. Količina kompozita od 50,0 mg je pomešana sa 50,0 cm³ rastvora boje određene koncentracije i mešana u mraku na magnetnoj mešalici u vremenskom intervalu od 2 h. Uslovi eksperimenata su detaljno opisani u eksperimentalnom delu, sekcija 3.4.2. Efikasnost uklanjanja boje predstavljena kao procenat uklanjanja boje (R_S) izračunata je korišćenjem jednačine 17 date u eksperimentalnom delu, a rezultati dobijeni za uklanjanje obe boje koristeći modifikovane kompozite izraženi su kao efikasnost uklanjanja boje u funkciji vremena za različite početne koncentracije boje i sumirani su u Tabeli 8 za GO-TiO₂, Tabeli 9 za GO-ZrO₂ i Tabeli 10 za GO-ZnO. Generalno očekivani trend je da sa porastom koncentracije boje, efikasnost njenog uklanjanja ima tendenciju da opada. (Nandi i sar., 2009).

Tabela 8. Efikasnost sorpcionog uklanjanja MP i RP 19 boje različitih koncentracija izražena u procentima GO-TiO₂ kompozitom.

| MP | | | RP 19 | | |
|--|---------------------------|---|--|---------------------------|---|
| Početna koncentracija (mg dm ⁻³) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) | Početna koncentracija (mg dm ⁻³) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) |
| 10,0 | 100,00 | 7,66 | 1,0 | 13,53 | 0,14 |
| 20,0 | 99,54 | 12,77 | 2,5 | 9,92 | 0,26 |
| 50,0 | 48,50 | 15,05 | 5,0 | 6,32 | 0,35 |
| 100,0 | 6,34 | 5,61 | 10,0 | 2,34 | 0,24 |

Tabela 9. Efikasnost sorpcionog uklanjanja MP i RP 19 boje različitih koncentracija izražena u procentima GO-ZrO₂ kompozitom.

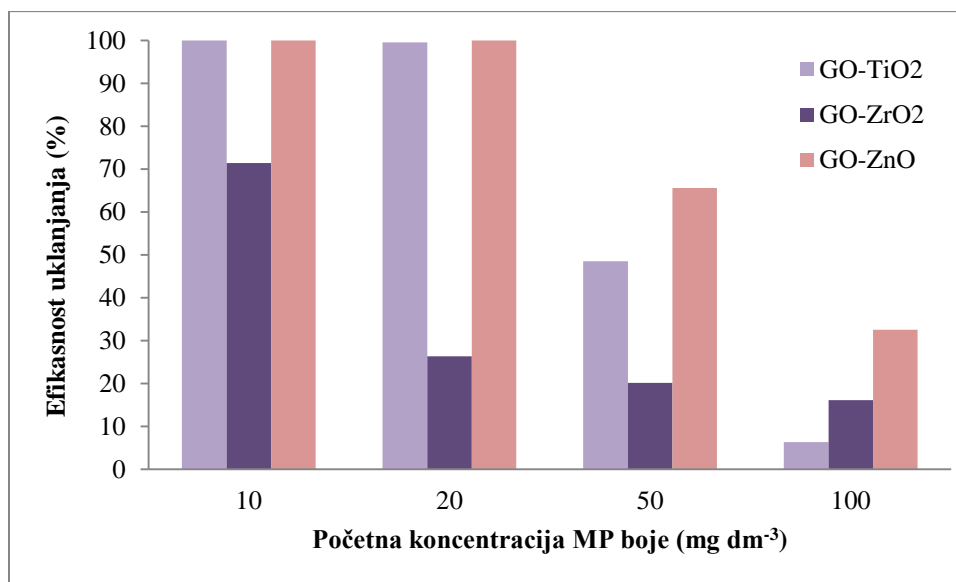
| MP | | | RP 19 | | |
|--|---------------------------|---|--|---------------------------|---|
| Početna koncentracija (mg dm ⁻³) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) | Početna koncentracija (mg dm ⁻³) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) |
| 10,0 | 71,42 | 5,50 | 1,0 | 100,00 | 0,97 |
| 20,0 | 26,30 | 4,31 | 2,5 | 86,85 | 2,13 |
| 50,0 | 20,14 | 9,77 | 5,0 | 62,19 | 3,07 |
| 100,0 | 16,12 | 11,84 | 10,0 | 47,48 | 4,99 |

Tabela 10. Efikasnost sorpcionog uklanjanja MP i RP 19 boje različitih koncentracija izražena u procentima GO-ZnO kompozitom.

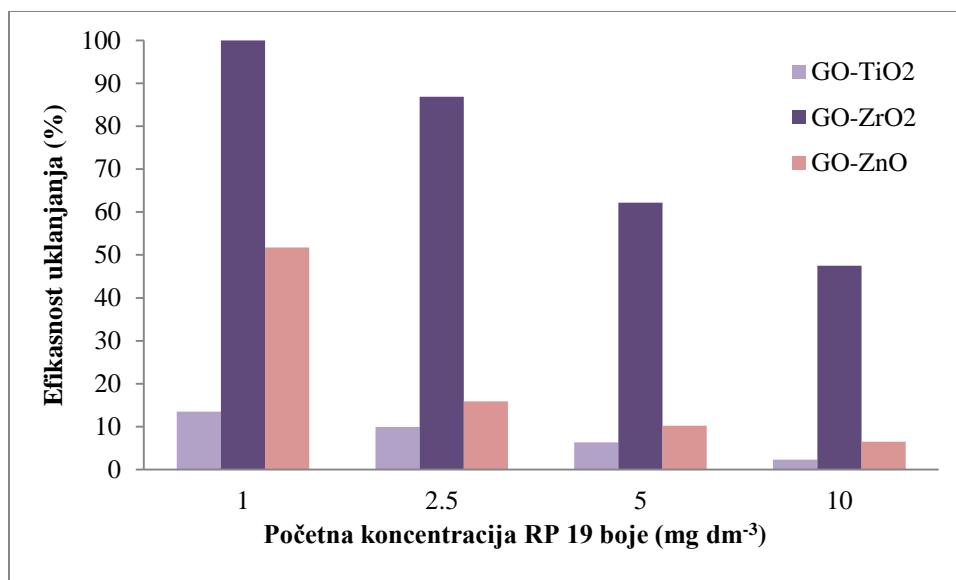
| MP | | | RP 19 | | |
|--|---------------------------|---|--|---------------------------|---|
| Početna koncentracija (mg dm ⁻³) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) | Početna koncentracija (mg dm ⁻³) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) |
| 10,0 | 100,00 | 9,74 | 1,0 | 51,78 | 0,50 |
| 20,0 | 100,00 | 19,66 | 2,5 | 15,93 | 0,57 |
| 50,0 | 65,58 | 33,18 | 5,0 | 10,25 | 0,59 |
| 100,0 | 32,50 | 35,75 | 10,0 | 6,52 | 0,69 |

Rezultati dobijeni za sve ispitivane kompozite pokazuju očekivani trend, gde se sa porastom koncentracije rastvora boje, efikasnost iste količine kompozita smanjuje. Pri višim koncentracijama boje dolazi do ograničenja broja dostupnih aktivnih mesta na površini sorbenta, što uzrokuje smanjenje procenta uklanjanja. Površina sorbenta postaje zasićena molekulima boje, a dodatni molekuli ostaju u rastvoru, što je naročito izraženo pri najvišim ispitivanim koncentracijama. Shodno tome, može se uočiti da su najniže koncentracije boja (10,0 mg dm⁻³ MP boje i 1,0 mg dm⁻³ RP 19 boje) uklonjene u najvećem procentu. Potpuno uklanjanje MP boje je zabeleženo kod rastvora boje koncentracija 10,0 mg dm⁻³ i 20,0 mg dm⁻³ koristeći GO-ZnO kompozit kao sorbent, dok je skoro istu efikasnost pokazao i GO-TiO₂ kompozit koji je u potpunosti uklonio boju iz rastvora koncentracije 10,0 mg dm⁻³ i čak 99,54% iz rastvora

koncentracije $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ nakon 2 h tretmana. Što se tiče efikasnosti sorbenta za uklanjanje anjonske RP 19 boje, jedino je GO-ZrO₂ kompozit doveo do potpunog uklanjanja boje iz rastvora koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ nakon 2 h tretmana, dok je i GO-ZnO kompozit pokazao značajnu efikasnost, uklanjajući 51,78% boje iz rastvora najniže koncentracije RP 19 boje pri istim uslovima. Najveća vrednost eksperimentalno dobijenog sorpcionog kapaciteta za MP boju zabeležena je kod GO-ZnO kompozita ($35,75 \text{ mg g}^{-1}$) za početnu koncentraciju boje od 100 mg dm^{-3} , dok je za RP 19 boju ova vrednost najveća kod GO-ZrO₂ kompozita ($4,99 \text{ mg g}^{-1}$) za početnu koncentraciju od $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Na sledećoj Slici 20 sumirani su rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja početne koncentracije MP boje na sorpcionu efikasnost, dok su na Slici 21 sumirani rezultati za RP 19 boju koristeći sva tri sintetisana materijala (GO-TiO₂, GO-ZrO₂, GO-ZnO) kao sorbente.



Slika 20. Uticaj početne koncentracije MP boje na na efikasnost uklanjanja boje primenom GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



Slika 21. Uticaj početne koncentracije RP 19 boje na na efikasnost uklanjanja boje primenom GO, GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

4.2.3 Uticaj doze (količine) sorbenta

Doza, odnosno količina sorbenta je veoma važan faktor u optimizaciji procesa uklanjanja boja i drugih polutanata iz vodenih rastvora. Određivanje optimalne doze je ključno kako bi se izbegle neefikasnosti, smanjili nepotrebni troškovi i obezbedilo efikasno i ekonomski isplativo uklanjanje boje. Početna koncentracija MP boje korišćena u ovim tretmanima iznosila je 10,0 mg dm⁻³, dok je za boju RP 19 iznosila 1,0 mg dm⁻³ za sve modifikovane sorbente. Za svaki materijal korišćene su doze sorbenta od 10,0; 20,0; 50,0 i 100,0 mg. Uslovi eksperimenata su detaljno opisani u eksperimentalnom delu, sekcija 3.4.3. Ispitivana količina kompozita je pomešana sa 50,0 cm³ rastvora boje i mešana u mraku na magnetnoj mešalici u vremenskom intervalu od 2 h. Efikasnost uklanjanja boje predstavljena kao procenat uklanjanja boje (R_f) izračunata je korišćenjem jednačine 17 date u eksperimentalnom delu, a rezultati dobijeni za uklanjanje obe boje koristeći modifikovane kompozite izraženi su kao efikasnost uklanjanja boje u funkciji vremena za različite količine sorbenta i sumirani su u Tabeli 11 za GO-TiO₂, Tabeli 12 za GO-ZrO₂ i Tabeli 13 za GO-ZnO.

Tabela 11. Efikasnost sorpcionog uklanjanja MP boje koncentracije 10,0 mg dm⁻³ i RP 19 boje koncentracije 1,0 mg dm⁻³ upotrebom različitih doza GO-TiO₂ kompozita izražena u procentima.

| MP | | | RP 19 | | |
|------------------------|---------------------------|---|------------------------|---------------------------|---|
| Količina sorbenta (mg) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) | Količina sorbenta (mg) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) |
| 10,0 | 25,67 | 7,87 | 10,0 | 1,08 | 0,05 |
| 20,0 | 46,88 | 7,58 | 20,0 | 3,90 | 0,09 |
| 50,0 | 100,00 | 7,66 | 50,0 | 13,53 | 0,14 |
| 100,0 | 100,00 | 3,31 | 100,0 | 16,76 | 0,08 |

Tabela 12. Efikasnost sorpcionog uklanjanja MP boje koncentracije 10,0 mg dm⁻³ i RP 19 boje koncentracije 1,0 mg dm⁻³ upotrebom različitih doza GO-ZrO₂ kompozita izražena u procentima.

| MP | | | RP 19 | | |
|------------------------|---------------------------|---|------------------------|---------------------------|---|
| Količina sorbenta (mg) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) | Količina sorbenta (mg) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) |
| 10,0 | 20,76 | 9,30 | 10,0 | 14,80 | 0,73 |
| 20,0 | 33,67 | 7,62 | 20,0 | 54,72 | 1,37 |
| 50,0 | 71,42 | 5,50 | 50,0 | 100,00 | 0,97 |
| 100,0 | 100,00 | 4,64 | 100,0 | 30,76 | 0,16 |

Tabela 13. Efikasnost sorpcionog uklanjanja MP boje koncentracije 10,0 mg dm⁻³ i RP 19 boje koncentracije 1,0 mg dm⁻³ upotrebom različitih doza GO-ZnO kompozita izražena u procentima.

| MP | | | RP 19 | | |
|------------------------|---------------------------|---|------------------------|---------------------------|---|
| Količina sorbenta (mg) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) | Količina sorbenta (mg) | Efikasnost uklanjanja (%) | Sorpcioni kapacitet (mg g ⁻¹) |
| 10,0 | 22,16 | 10,32 | 10,0 | 16,90 | 0,90 |
| 20,0 | 42,41 | 9,97 | 20,0 | 21,88 | 0,70 |
| 50,0 | 100,00 | 9,74 | 50,0 | 51,78 | 0,57 |
| 100,0 | 100,00 | 4,75 | 100,0 | 56,62 | 0,36 |

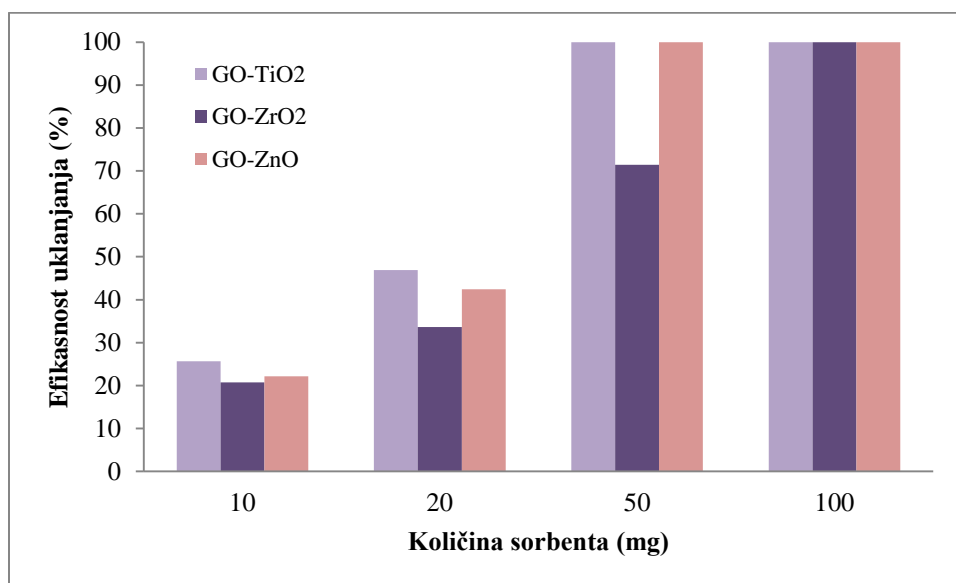
Za sva tri ispitivana kompozita primećen je sličan trend, gde povećanje količine sorbenta dovodi do povećanja efikasnosti uklanjanja MP boje, dok se sorpcioni kapacitet smanjuje pri višim dozama sorbenta. Rezultati dobijeni za sve ispitivane kompozite za uklanjanje RP 19 boje pokazuju identičan trend koji se javlja kod uklanjanja MP boje, sa izuzetkom GO-ZrO₂ kompozita.

Kod kompozita GO-TiO₂, efikasnost uklanjanja MP raste sa 25,67% upotrebom 10,0 mg sorbenta na 100,00% upotrebom 50,0 mg, pri čemu se potpuna efikasnost zadržava i pri 100,0 mg. Sorpcioni kapacitet ostaje relativno konstantan u opsegu od 7,58-7,87 mg g⁻¹ za doze do 50,0 mg, što ukazuje na efikasno iskorišćenje aktivnih mesta. Međutim, pri upotrebi 100,0 mg sorbenta dolazi do naglog pada kapaciteta (3,31 mg g⁻¹), što se može pripisati nedovoljnom zasićenju aktivnih mesta na površini sorbenta. Sličan trend primećen je i kod GO-ZrO₂ kompozita, gde efikasnost uklanjanja MP boje raste od 20,76% za dozu od 10,0 mg do 100,00% za dozu od 100,0 mg, a najviši sorpcioni kapacitet (9,30 mg g⁻¹) postiže se pri najnižoj dozi sorbenta. Kod GO-ZnO kompozita zabeleženi su najviši sorpcioni kapaciteti za MP boju, sa maksimalnom vrednošću od 10,32 mg g⁻¹ kod upotrebe 10,0 mg sorbenta. Potpuno uklanjanje MP boje postiže se već pri 50,0 mg, dok se upotrebom 100,0 mg ponovo uočava značajan pad sorpcionog kapaciteta (4,75 mg g⁻¹). Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da GO-ZnO poseduje najveći afinitet prema MP boji.

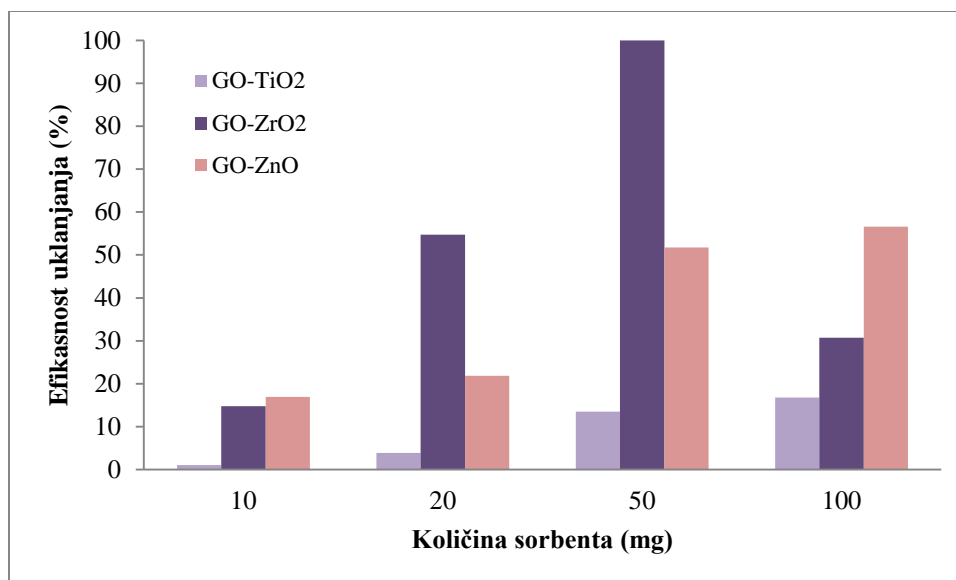
Za razliku od MP, uklanjanje RP 19 boje pokazuje značajno niže efikasnosti i sorpcione kapacitete, naročito kod GO-TiO₂ kompozita. Ovo ponašanje može se objasniti anjonskom prirodom boje, kao i njenom većom molekulskom masom i složenijom strukturom, što otežava pristup aktivnim centrima sorbenta. Kod GO-TiO₂ kompozita efikasnost uklanjanja RP 19 ostaje veoma niska u celom ispitivanom opsegu (1,08 - 16,76%), dok su sorpcioni kapaciteti veoma mali (< 0,15 mg g⁻¹). Ovi rezultati ukazuju na slabu interakciju između RP 19 boje i površine ovog kompozita, verovatno usled elektrostatičkog odbijanja između anjonske boje i negativno naelektrisanih površinskih grupa. Kod GO-ZnO kompozita efikasnost uklanjanja RP 19 kontinuirano raste sa povećanjem doze sorbenta, dostižući 56,62% pri 100,0 mg. Međutim, sorpcioni kapaciteti ostaju relativno niski i opadaju sa povećanjem količine sorbenta, što ukazuje da se proces uklanjanja RP 19 boje kod ovog kompozita pretežno oslanja na povećanje ukupnog broja aktivnih mesta, a ne na visok afinitet između sorbenta i boje (Dutta i sar., 2021).

Iz Tabele 12 možemo videti da kod uklanjanja RP 19 boje modifikovanim GO-ZrO₂ kompozitom, dolazi do potpunog uklanjanja upotrebom doze sorbenta od 50,0 mg, dok se primenom 100,0 mg sorbenta uklonilo znatno manje polutanta (30,76%), čak manje i u poređenju sa dozom od 20,0 mg sorbenta gde je došlo do uklanjanja 54,72% boje. Zabeleženo smanjenje količine adsorbovane supstance po jedinici mase sorbenta pri povećanju doze sorbenta može se objasniti pojavom nepotpunog iskorišćenja raspoloživih adsorpcionih mesta, usled čega značajan deo aktivnih centara ostaje nezasićen tokom procesa. Ovakvo ponašanje ukazuje na smanjenje pokretačke sile procesa sorpcije (Bulut i Aydın, 2006). Sorpcioni kapacitet dostiže 1,37 mg g⁻¹ pri dozi od 20,0 mg sorbenta, što je značajno više u poređenju sa GO-TiO₂ i GO-ZnO.

Na sledećoj Slici 22 sumirani su rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja doze, odnosno količine tri modifikovana kompozita (GO-TiO₂, GO-ZrO₂, GO-ZnO) na uklanjanje MP boje iz vodenih rastvora koncentracije 10,0 mg dm⁻³, dok su na Slici 23 sumirani rezultati za RP 19 boju koncentracije 1,0 mg dm⁻³ koristeći iste količine gore pomenutih kompozita.



Slika 22. Uticaj količine sorbenta na na efikasnost uklanjanja MP boje; koncentracija rastvora MP boje 10,0 mg dm⁻³; brzina mešanja 200 o min⁻¹.



Slika 23. Uticaj količine sorbenta na na efikasnost uklanjanja RP 19 boje; koncentracija rastvora RP 19 boje $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

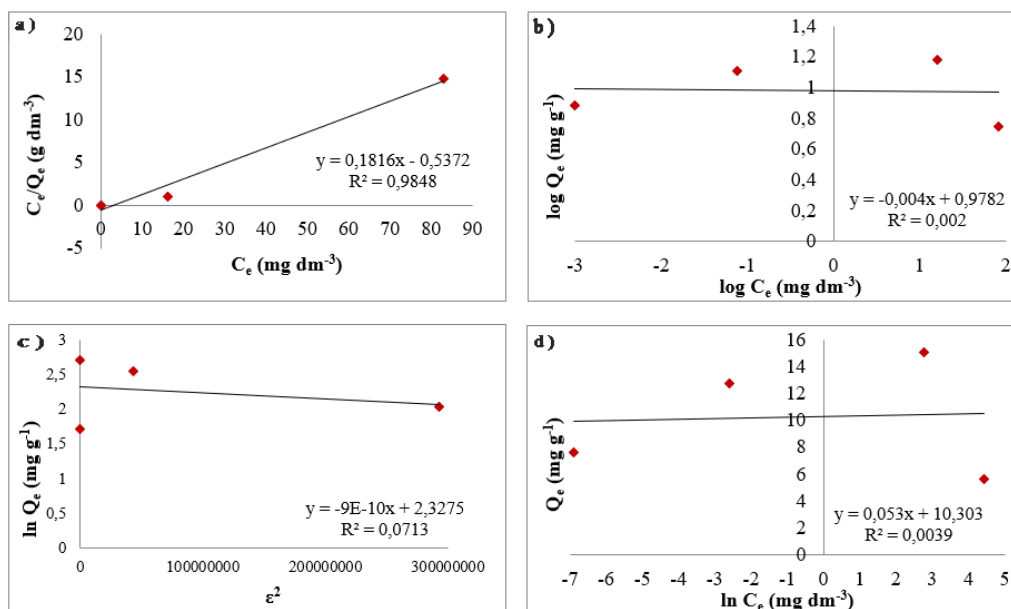
4.3 Izoterme sorpcionih procesa

U cilju određivanja maksimalnog sorpcionog kapaciteta i definisanja reakcione prirode između sorbenta (grafitnih kompozita modifikovanih određenim oksidima metala) i sorbata, rezultati dobijeni eksperimentalno tokom sorpcionih tretmana analizirani su primenom linearnih formi sledećih najčešće korišćenih sorpcionih modela izotermi: Lengmirovim, Frojndlihovim, Dubinin-Raduškevičevim i Temkinovim modelom. Za izračunavanje parametara izotermi korišćene su sledeće jednačine date u teorijskom delu ove doktorske disertacije: jednačina 1 za Lengmirov model, jednačina 3 za Frojndlihov model, jednačina 5 za Dubinin-Raduškevičev model i jednačina 9 za Temkinov model.

Karakteristični parametri dobijeni analizom linearnih modela gore navedenih izotermi za sve sintetisane materijale objedinjeni su u sledećoj Tabeli 14 za MP boju i Tabeli 15 za RP 19 boju, a grafički prikazi ovih izotermi za svaki kompozit posebno (GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO) predstavljeni su na slikama 24, 25 i 26 respektivno za MP boju, i na slikama 27, 28 i 29 za RP 19 boju za boju za materijale GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO, respektivno.

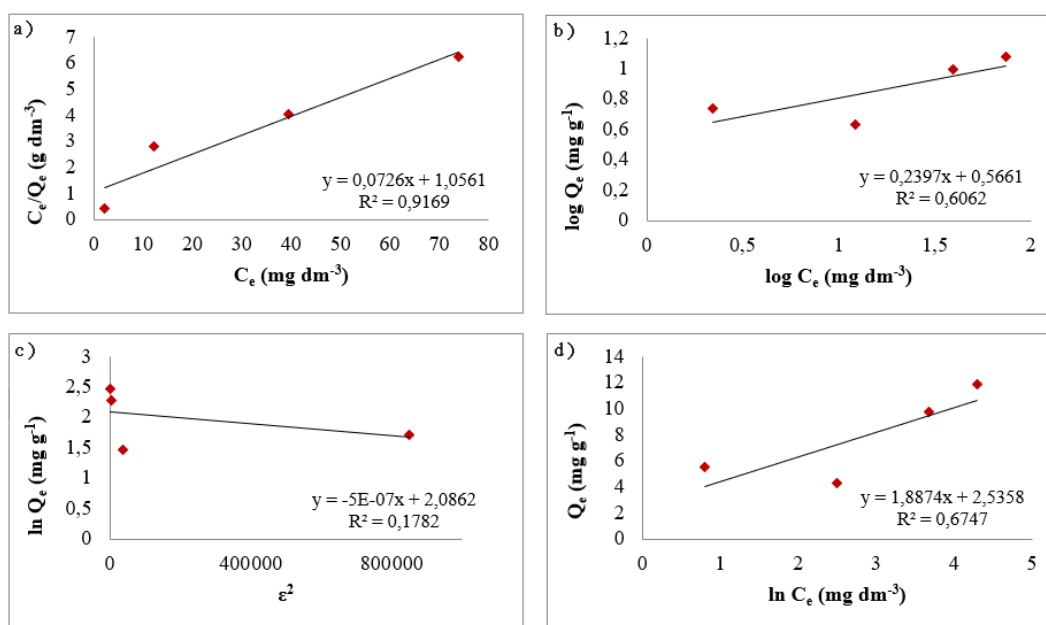
Tabela 14. Parametri primenjenih sorpcionih modela za sorpciju MP boje.

| Sorpcioni model | Parametar | Sorbent | | |
|--------------------|--|-----------------------|----------------------|----------------------|
| | | GO-TiO ₂ | GO-ZrO ₂ | GO-ZnO |
| Lengmir | K_L (dm ³ g ⁻¹) | 1,86 | 0,95 | 96,15 |
| | q_{max} (mg g ⁻¹) | 5,51 | 13,77 | 35,84 |
| | R^2 | 0,9848 | 0,9169 | 0,9995 |
| Frojdlih | K_F (dm ³ g ⁻¹) | 9,51 | 3,68 | 25,32 |
| | n | $2,5 \cdot 10^2$ | 4,17 | 11,45 |
| | R^2 | 0,0020 | 0,6062 | 0,7711 |
| Dubinin-Raduškevič | K_{DR} | $9,00 \cdot 10^{-10}$ | $5,00 \cdot 10^{-7}$ | $3,00 \cdot 10^{-9}$ |
| | q_{DR} | 10,25 | 8,05 | 34,44 |
| | E (kJ mol ⁻¹) | 23,60 | 1,00 | 12,90 |
| | R^2 | 0,0713 | 0,1782 | 0,7692 |
| Temkin | K_T | $2,67 \cdot 10^{84}$ | 3,83 | $2,31 \cdot 10^6$ |
| | B (J mol ⁻¹) | $4,67 \cdot 10^4$ | $1,31 \cdot 10^3$ | $1,31 \cdot 10^3$ |
| | R^2 | 0,0039 | 0,6747 | 0,8890 |



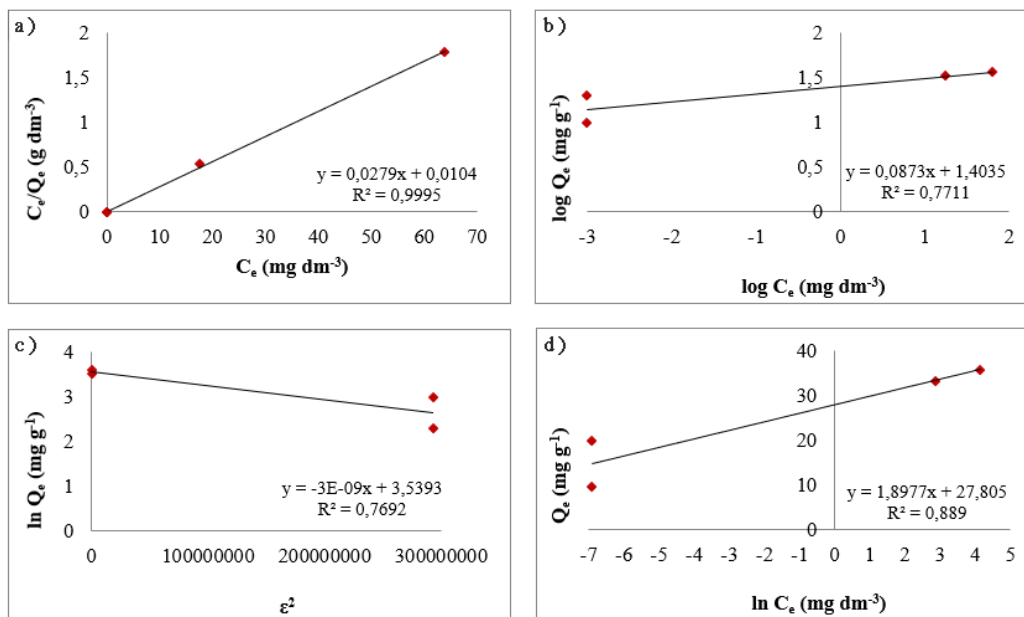
Slika 10. Sorpcione izoterme MP boje na GO-TiO₂ kompozit: a) Lengmirov model; b) Frojndlihov model; c) Dubinin-Raduškevičev model; d) Temkinov model.

Kod sorpcije MP boje na GO-TiO₂ kompozit, jedino se zapaža slaganje sa Lengmirovim modelom gde determinacioni koeficijent iznosi 0,9848. Suprotno ovome, slaganje sa ostalim modelima je izuzetno malo ($R^2 < 0,1000$) i oni se mogu samo ograničeno primeniti u ovom slučaju, što se može potvrditi i izuzetno visokom vrednošću K_T parametra ($2,67 \cdot 10^{84}$) kod Temkinovog modela. U ovom slučaju takođe imamo monoslojnu adsorpciju koja se odvija na homogenoj površini, bez heterogenih centara i višeslojne adsorpcije. Iako je slaganje sa Dubinin-Raduškevičevim modelom ograničeno, parametar E pokazuje vrednost od $23,60 \text{ kJ mol}^{-1}$, što ukazuje da se sorpcija MP boje na GO-TiO₂ kompozit odvija mehanizmom hemisorpcije.



Slika 11. Sorpcione izoterme MP boje na GO-ZrO₂ kompozit: a) Lengmirov model; b) Frojndlihov model; c) Dubinin-Raduškevičev model; d) Temkinov model.

Što se tiče sorpcionih izoterma MP boje na GO-ZrO₂ kompozit, rezultati pokazuju najveće slaganje sa Lengmirovim modelom ($R^2 = 0,9169$), srednje slaganje sa Frojndlihovim i Temkinovim modelom gde je determinacioni koeficijent oko 0,6000, i loše slaganje sa Dubinin-Raduškevičevim modelom ($R^2 = 0,1782$). I u ovom slučaju se javlja monoslojna adsorpcija na energetski homogenoj površini. Iako je slaganje sa Dubinin-Raduškevičevim modelom ograničeno, vrednost srednje slobodne energije sorpcije (E) iznosi $1,00 \text{ kJ mol}^{-1}$, što ukazuje da se sorpcija MP boje na GO-ZrO₂ kompozit odvija mehanizmom fisisorpcije.

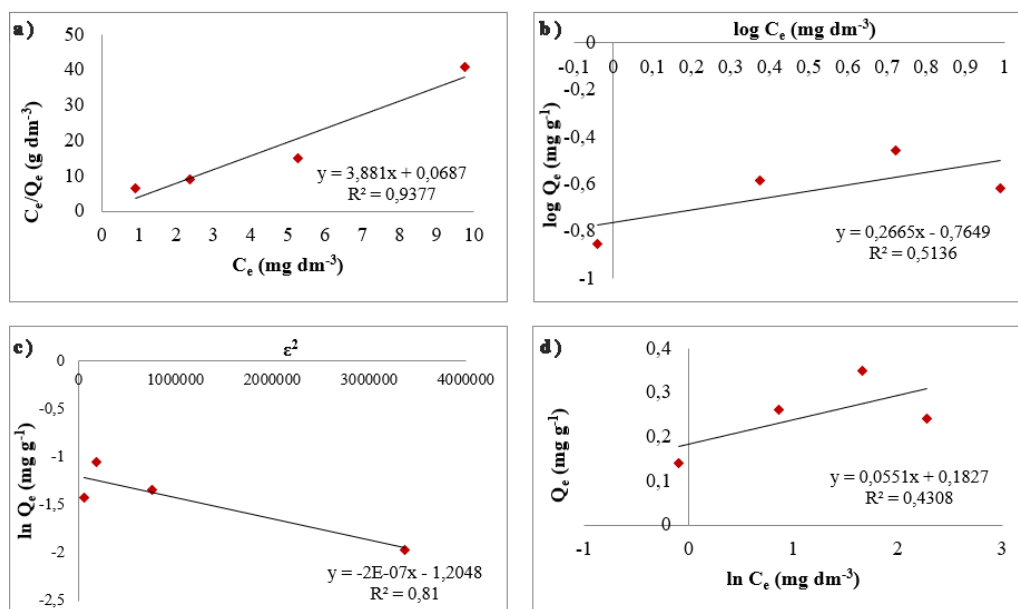


Slika 26. Sorpcione izoterme MP boje na GO-ZnO kompozit: a) Lengmirov model; b) Frojndlihov model; c) Dubinin-Raduškevičev model; d) Temkinov model.

Rezultati dobijeni analizom sorpcione izoterme MP boje na GO-ZnO kompozit pokazuju najveće slaganje sa Lengmirovim modelom gde determinacioni koeficijent iznosi 0,9995, dok je slaganje sa Frojndlihovim modelom znatno manje ($R^2 = 0,7711$). Kao i u prethodna tri slučaja, i ovde dolazi do monoslojne adsorpcije na homogenoj površini, sa odsustvom mehanizma višeslojne adsorpcije na heterogenim centrima. Slaganje sa Dubinin-Raduškevičevim modelom je ograničeno, dok vrednost parametra E iznosi 12,90 kJ mol⁻¹, što ukazuje da se sorpcija MP boje na GO-ZnO kompozit odvija mehanizmom jonoizmenjivačkog vezivanja. Kod Temkinove izoterme se javlja relativno dobro slaganje jer je $R^2 = 0,8890$, pa je pretpostavka da se sorpcija ne odvija na potpuno homogenoj površini, i da se javlja raspodela energija vezivanja.

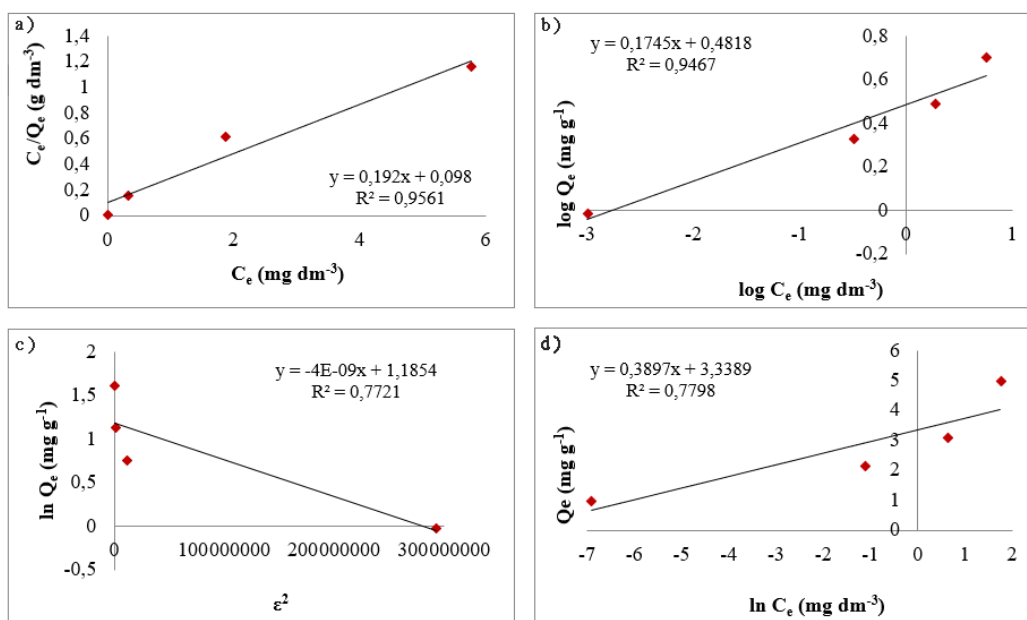
Tabela 15. Parametri primenjenih sorpcionih modela za sorpciju RP 19 boje.

| Sorpcioni model | Parametar | Sorbent | | |
|--------------------|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | GO-TiO ₂ | GO-ZrO ₂ | GO-ZnO |
| Lengmir | K_L (dm ³ g ⁻¹) | 14,56 | 10,20 | 1,29 |
| | q_{max} (mg g ⁻¹) | 0,26 | 5,21 | 0,71 |
| | R^2 | 0,9377 | 0,9561 | 0,9910 |
| Frojdnljiv | K_F (dm ³ g ⁻¹) | 0,17 | 3,03 | 0,52 |
| | n | 3,75 | 5,73 | 10,02 |
| | R^2 | 0,5136 | 0,9467 | 0,9101 |
| Dubinin-Raduškevič | K_{DR} | $2,00 \cdot 10^{-7}$ | $4,00 \cdot 10^{-9}$ | $3,00 \cdot 10^{-8}$ |
| | q_{DR} | 0,30 | 3,27 | 0,62 |
| | E (kJ mol ⁻¹) | 1,58 | 11,18 | 4,08 |
| | R^2 | 0,8100 | 0,7721 | 0,6617 |
| Temkin | K_T | 27,55 | $5,26 \cdot 10^3$ | 9,03 |
| | B (J mol ⁻¹) | $4,50 \cdot 10^4$ | $6,36 \cdot 10^3$ | $4,26 \cdot 10^4$ |
| | R^2 | 0,4308 | 0,7798 | 0,8787 |



Slika 27. Sorpcione izoterme RP 19 boje na GO-TiO₂ kompozit: a) Lengmirov model; b) Frojdnljivov model; c) Dubinin-Raduškevičev model; d) Temkinov model.

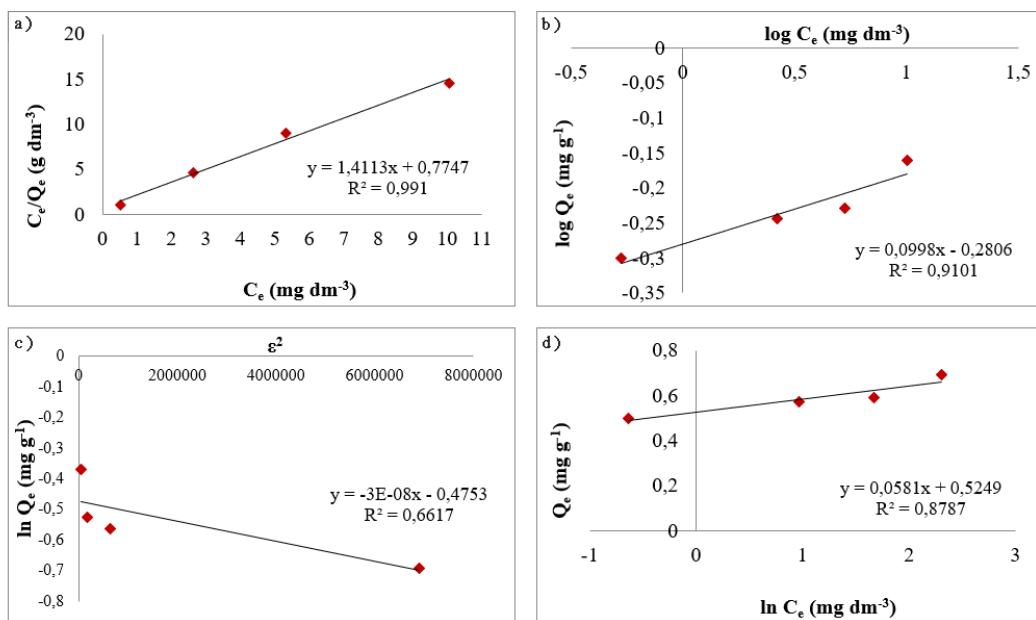
Kod sorpcije RP 19 boje na GO-TiO₂ kompozit, zapaža se najbolje slaganje sa Lengmirovim modelom gde determinacioni koeficijent iznosi 0,9377. Suprotno ovome, slaganje sa Frojndlihovim i Temkinovim modelima je slabo ($R^2 = 0,5136$ i $R^2 = 0,4308$, respektivno) i oni se mogu samo ograničeno primeniti. U ovom slučaju takođe imamo monoslojnu adsorpciju koja se odvija na homogenoj površini, bez heterogenih centara i višeslojne adsorpcije. Iako je slaganje sa Dubinin-Raduškevičevim modelom ograničeno, parametar E pokazuje vrednost od 1,58 kJ mol⁻¹, što ukazuje da se sorpcija RP 19 boje na GO-TiO₂ kompozit odvija mehanizmom fisisorpcije.



Slika 28. Sorpcione izoterme RP 19 boje na GO-ZrO₂ kompozit: a) Lengmirov model; b) Frojndlihov model; c) Dubinin-Raduškevičev model; d) Temkinov model.

Kod sorpcionih izoterma RP 19 boje na GO-ZrO₂ kompozit, najveće slaganje je sa Lengmirovim modelom gde determinacioni koeficijent iznosi 0,9561, mada je slaganje sa Frojndlihovim modelom samo za nijansu niže ($R^2 = 0,9467$). Shodno tome, kod ovog sorpcionog sistema takođe dolazi do kombinovanja monoslojne adsorpcije koja se odvija na homogenoj površini i višeslojne adsorpcije na heterogenim centrima. Suprotno ovome, slaganje sa Dubinin-Raduškevičevim i Temkinovim modelima je slabije ($R^2 = 0,7721$ i $R^2 = 0,7798$, respektivno) i oni se mogu ograničeno primeniti. Vrednost srednje slobodne energije sorpcije (E) kod Dubinin-

Raduškevičevog modela iznosi $11,18 \text{ kJ mol}^{-1}$, što ukazuje da se sorpcija RP 19 boje na GO-ZrO₂ kompozit odvija mehanizmom jonoizmenjivačkog vezivanja.



Slika 29. Sorpcione izoterme RP 19 boje na GO-ZnO kompozit: a) Lengmirov model; b) Frojndlihov model; c) Dubinin-Raduškevičev model; d) Temkinov model.

Rezultati dobijeni analizom sorpcione izoterme RP 19 boje na GO-ZnO kompozit pokazuju najveće slaganje sa Lengmirovim modelom ($R^2 = 0,9910$), mada se može uočiti i veoma dobro slaganje sa Frojndlihovim modelom ($R^2 = 0,9101$). Može se zaključiti da dolazi do kombinovanja monoslojne adsorpcije koja se odvija na homogenoj površini i višeslojne adsorpcije na heterogenim centrima, gde je monoslojni proces nešto dominantniji. Takođe, slaganje sa Temkinovim modelom i vrednosti dobijenih parametara potvrđuju da se sorpcija ne odvija na potpuno homogenoj površini, već postoji raspodela energija vezivanja. Niža vrednost R^2 koeficijenta kod Dubinin-Raduškevičevog modela ograničava njegovu primenu, dok vrednost E parametra od $4,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ ukazuje da se u ovom slučaju radi o mehanizmu fizisorpcije.

Poređenjem determinacionih koeficijenata (R^2) za sva tri izotermna sorpciona modela može se zapaziti najveće slaganje sa Lengmirovim modelom kod obe boje za sva tri kompozita, gde je vrednost R^2 veća od 0,91 za sve uzorke ($R^2 = 0,9169-0,9995$). Ovaj model objašnjava monoslojnu sorpciju na energetski homogenoj površini sa ekvivalentnim mestima za vezivanje

čestica boje. Svaki aktivni centar na površini sorbenta može vezati jednu česticu boje i nema međusobne reakcije ovih čestica, što ukazuje da se proces sorpcije odvija po mehanizmu hemisorpcije. (Limousin i sar., 2007). Vrednost K_L parametra je najveći za GO-ZnO kompozit u slučaju MP boje što ukazuje na to da je ovaj proces favorizovaniji u poređenju sa procesima sa ostalim materijalima, dok je u slučaju RP 19 boje favorizovaniji proces uklanjanja koristeći GO-ZrO₂ kompozit kao sorbent, obzirom da ima najveću vrednost K_L parametra.

Maksimalni kapaciteti sorpcije (q_{max}) se drastično razlikuju između boja. U slučaju MP, svi kompoziti pokazuju znatno veće vrednosti q_{max} u poređenju sa RP 19 bojom. Ova razlika se može pripisati elektrostatičkoj privlačnosti između negativno naelektrisanih funkcionalnih grupa GO i katjonske MP boje, dok se kod anjonske RP 19 boje javlja elektrostatičko odbijanje.

GO-ZnO pokazuje najveći kapacitet sorpcije ($q_{max} = 35,84 \text{ mg g}^{-1}$), što ukazuje na izrazito visok afinitet prema MP boji i gotovo idealno Lengmirovo ponašanje ($R^2 = 0,9995$). Nasuprot tome, GO-ZrO₂ i GO-TiO₂ pokazuju znatno niže kapacitete sorpcije (13,77 i 5,51 mg g^{-1} , respektivno), što se može pripisati delimičnoj blokadi funkcionalnih grupa GO ili smanjenoj dostupnosti aktivnih mesta usled prisustva metalnih oksida. Nasuprot tome, GO-ZrO₂ pokazuje najveći kapacitet za RP 19 boju ($q_{max} = 5,21 \text{ mg g}^{-1}$), što ukazuje da modifikacija GO sa ZrO₂ može doprineti stvaranju pozitivno naelektrisanih ili neutralnih sorpcionih mesta pogodnih za vezivanje anjonskih boja.

Frojdlihov model pokazuje slabo slaganje sa eksperimentalnim podacima za sve ispitivane kompozite za MP boju, što potvrđuju niske vrednosti R^2 (0,0020–0,7711), kao i umereno do dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima za RP 19 boju gde je $R^2 > 0,91$, osim u slučaju GO-TiO₂ kompozita ($R^2 = 0,5136$). Ovo sugerše da je sorpcija RP 19 boje heterogenija i energetski neujednačenija. Iako visoke vrednosti parametra n (vrednosti idu čak i do 250) ukazuju na povoljnu sorpciju, niska korelacija sugerše da heterogena površina i višeslojna sorpcija nisu dominantni mehanizmi u pojedinim sistemima.

Dubin-Raduškevičev model takođe pokazuje ograničenu primenljivost, obzirom da uglavnom imamo niske vrednosti R^2 za većinu kompozita. Međutim, izračunate vrednosti srednje slobodne energije sorpcije (E) pružaju uvid u prirodu interakcija između sorbata i sorbenata, i objašnjavaju koji tip sorpcije je u pitanju, fizisorpcija ili hemisorpcija. Ukoliko je

parametar E manji od $8,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ može se pretpostaviti da je pitanju fizisorpcioni mehanizam, a ukoliko je ova vrednost preko 16 kJ mol^{-1} da je u pitanju hemijski mehanizam sorpcionog procesa (Kostić, 2014). U slučaju sorpcije MP boje, pretpostavlja se da dolazi do fizisorpcije jedino u slučaju GO-ZrO₂ kompozita gde imamo vrednost E od $1,00 \text{ kJ mol}^{-1}$, dok je u slučaju preostala dva kompozita u pitanju hemisorpcija kod GO-TiO₂ gde je $E > 16 \text{ kJ mol}^{-1}$, kao i jonoizmenjivački mehanizam vezivanja kod GO-ZnO, kojih je vrednost parametra E u rasponu od $8,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ do $16,00 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Vijayaraghavan i sar., 2006). Kod RP 19 boje dobijeni su suprotni rezultati koji pokazuju da se sorpcija ove boje sa GO-ZrO₂ kompozitom odvija mehanizmom jonoizmenjivačkog vezivanja gde je $E = 11,08 \text{ kJ mol}^{-1}$, dok se sorpcija MP 19 boje koristeći preostala dva sintetisana kompozita odvija mehanizmom fizisorpcije gde je $E < 8,00 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Dobijeni rezultati za Temkinov model izoterme pokazuje umereno dobro slaganje za većinu materijala. Pretpostavka ovog modela je da toplota sorpcije linearno opada sa porastom pokrivenosti površine, kao i da se sorpcija ne odvija na potpuno homogenoj površini, već postoji raspodela energija vezivanja. Vrednosti za R^2 koeficijent ispitivanih procesa pokazuju delimičnu mogućnost modelovanja sorpcionog procesa, dok visoke vrednosti B parametara ukazuju da dolazi do kombinovanog mehanizma fizičke sorpcije i jonoizmenjivačkog mehanizma ili hemijske sorpcije.

Hemijska priroda sorbata se pokazala kao ključna za objašnjenje dobijenih trendova uklanjanja MP i RP 19, jer ove boje imaju različito naelektrisanje, geometriju i potencijalne interakcije sa aktivnim mestima. Metilen plavo (MP) je katjonska boja sa naelektrisanjem $+1$, relativno male molekulske mase i planarne aromatične strukture, sa hidrofobnim jezgrom i polarnim funkcionalnim grupama, pa se na grafenskim domenima najstabilnije vezuje kombinacijom elektrostatičkog privlačenja, π - π interakcija i hidrofobnih interakcija (Ederer i sar., 2022). Kod sintetisanih materijala, to je direktno povezano sa površinskim naelektrisanjem: GO ima vrlo nizak pH_{PZC} (2,10), pa je pri uslovima pH vrednosti većim od 3,00 negativan i zato se pretpostavlja da favorizuje vezivanje MP boje. Modifikacija GO metalnim oksidima menja teksturu i raspoloživu površinu (porast specifične površine sa $6,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za GO na $45,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za GO-TiO₂, $51,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za GO-ZrO₂ i $45,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za GO-ZnO, uz promenu mezoporoznosti i smanjenje srednjeg prečnika pora), ali istovremeno pomera pH_{PZC} na više vrednosti (GO-

TiO₂=4,33; GO-ZrO₂=3,32; GO-ZnO=3,19), čime se smanjuje elektrostatičko favorizovanje uklanjanja katjonske boje i uvodi veći doprinos oksidnih centara i njihove specifične hemije. Zbog toga kompoziti pokazuju drugačiji odnos mehanizama i selektivnosti: TiO₂ i ZrO₂ (uz pozitivno naelektrisane i koordinaciono aktivne -OH centre do pH=7) mogu relativno bolje podržati sorpciju anjonske boje. Kod RP 19 boje značajno veće molekulske mase, anjonske sulfonske reaktivne boje sa višestrukim negativnim naelektrisanjem (od -2 do -4) i vinil-sulfonskom grupom, elektrostatičko privlačenje na negativnoj GO osnovi je nepovoljno, a dodatno se javljaju i sterne barijere za pristup porama i prodora među slojeve grafit-oksida (Liang i sar., 2022). To se može potvrditi dobijenim rezultatima: RP 19 se najefikasnije uklanja na GO-ZrO₂ (52,12% u vremenskom intervalu od 6 h), dok je na ostalim kompozitima sa nižim pH_{PZC} vrednostima niže, što je konzistentno sa odbijanjem anjonskog sorbata od negativne površine sorbenta.

Ravnotežni modeli dodatno potvrđuju ovakve rezultate: Lengmirova izoterma vrlo dobro opisuje sorpciju MP boje (sa determinacionim koeficijentima od čak $R^2 = 0,9995$ za GO-ZnO) i daje najveće sorpcione kapacitete (35,84 mg g⁻¹ za GO-ZnO), što je u skladu sa planarnom strukturom MP boje koja se lako pakuje na površinu i mogućom interkalacijom u slojevitou strukturu GO materijala (Ashebir i sar., 2025). Nasuprot tome, za RP 19 je manje slaganje sa Lengmirovim modelom zbog nepravilnog raspoređivanja velikog anjonskog molekula boje i slabije interkalacije među slojeve GO, pa se maksimalni kapaciteti sorpcije smanjuju, gde je najveća vrednost dobijena za GO-ZrO₂ kompozit ($q_{max} = 5,21$ mg g⁻¹). Frojndlihov model ukazuje na heterogenost površine kompozita i na različite energije vezivanja za različite aktivne centre, gde se sorpcija RP 19 boje bolje uklapa u ovaj model nego u Lengmirov jer ne pravi uniformni monomolekulski sloj već se nakuplja u klasterima (Liu i sar., 2018; Jawad i sar., 2022). Linearna zavisnost kod Temkinovog modela za MP boju potvrđuje ulogu π - π interakcija kod mehanizma sorpcije i ukazuje na neravnomernu raspodelu energije na površini aktivnih centara, dok ove izoterme kod RP 19 boje ukazuju na ograničeni pristup aktivnim centrima usled sternih smetnji (Liang i sar., 2022; Tubon-Usca i sar., 2025).

Procentualno gledano, nakon 6 h sorpcionog tretmana zabeležene su sledeće vrednosti za efikasnost svakog kompozita: GO-ZnO od 39,00%; GO-ZrO₂ od 28,81%; GO-TiO₂ od 7,64%. Ovako dobijeni rezultati su potvrđeni i vrednostima za maksimalni sorpcioni kapacitet (q_{max}) kod

Lengmirovih izoterma, gde one iznose: 35,48 mg g⁻¹ za GO-ZnO; 13,77 mg g⁻¹ za GO-ZrO₂; 5,51 mg g⁻¹ za GO-TiO₂. Što se tiče efikasnosti sorbenata za uklanjanje RP 19 boje, zabeleženi su sledeći procenti uklanjanja ove boje, od najefikasnijeg do najmanje efikasnog kompozita: 52,12% za GO-ZrO₂; 8,39% za GO-ZnO; 5,86% za GO-TiO₂, što je takođe potvrđeno sledećim Lengmirovim q_{max} parametrima za kompozite respektivno: 5,21 mg mg g⁻¹ za GO-ZrO₂; 0,71 mg mg g⁻¹ za GO-ZnO; 0,26 mg mg g⁻¹ za GO-TiO₂. Ukoliko poredimo vrednosti q_{max} za obe boje posebno, može se zaključiti znatno veći sorpcioni afinitet prema MP boji na osnovu znatno većih vrednosti ovih parametara dobijenih preračunavanjem iz Lengmirovih izoterma. Dalje ovi dobijeni rezultati i njihovo slaganje potvrđuju da kinetika i ravnotežni parametri opisuju isti dominantni mehanizam monoslojne adsorpcije na energetski homogenoj površini sa ekvivalentnim mestima za vezivanje čestica boje.

4.4 Poređenje literaturno dostupnih podataka sa dobijenim rezultatima sorpcionih procesa

Analiza literaturno dostupnih podataka pokazuje da sorpciona efikasnost grafitnih materijala modifikovanih metalnim oksidima značajno zavisi od više faktora, pre svega od hemijske prirode boje, strukture i sastava sorbenta, udela oksidne faze, specifične površine, kao i od eksperimentalnih uslova pod kojima je sorpcija ispitivana. U Tabeli 16 sumirani su literaturno dostupni podaci koji se odnose na vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih grafitnih sorbenata modifikovanih metalnim oksidima za uklanjanje MP boje, dok su u Tabeli 17 sumirani podaci koji se odnose na vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih grafitnih sorbenata modifikovanih metalnim oksidima za uklanjanje različitih anjonskih boja.

Tabela 16. Literaturno dostupne vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih grafitnih sorbenata modifikovanih metalnim oksidima za uklanjanje MP boje.

| Sorbent | q_{max} (mg g ⁻¹) | Referenca |
|--|---------------------------------|---------------------------------|
| rGrO-TiO ₂ | 407,60 | Wang i sar., 2016 |
| TiO ₂ -grafen hidrogel | 177,30 | Liu i sar., 2017 |
| TiO ₂ -grafen hidrogel | 120,00 | Zhang i sar., 2013 |
| GrO-ZnTiO ₃ -TiO ₂ | 77,95 | Jaramillo-Fierro i Cuenca, 2024 |
| TiO ₂ -GrO | 20,25 | Wang i sar., 2019 |
| Zr ₃ O-aktivni ugalj | 208,33 | Ait Ahsaine i sar., 2018 |
| rGrO-biochar-ZrO ₂ | 23,00-25,00 | Tara i sar., 2025 |
| DES-GrO-ZrO ₂ | 22,94 | Chavda i sar., 2023 |
| ZnO-rGrO | 87,70-104,50 | Hussein i sar., 2025 |
| GrO-ZnO | 99,00 | Hosseinkhani i sar., 2023 |
| Agar-GrO-ZnO | 33,30 | Moradi i sar., 2022 |

U dostupnoj literaturi za uklanjanje MP katjonske boje prijavljene su veoma široke vrednosti maksimalnog sorpcionog kapaciteta, od oko 20 mg g⁻¹ pa do više od 400 mg g⁻¹. Tako je za TiO₂-modifikovane grafitne materijale prijavljen širok raspon q_{max} u zavisnosti od materijale i načina njegove sinteze i modifikacije. Kod ZrO₂-modifikovanih sistema prijavljene su nešto manji rasponi ovih vrednosti, dok je za ZnO-modifikovane sisteme ovaj raspon najmanji (33,30-104,50 mg g⁻¹). Ovakav raspon jasno pokazuje da sam tip metalnog oksida nije jedini odlučujući faktor, već da presudnu ulogu imaju i priroda ugljenične matrice, stepen redukcije/oksidacije, dodatne funkcionalizacije, prisustvo drugih komponenti i način sinteze kompozita.

U poređenju sa velikim brojem literaturnih vrednosti za MP boju, sorpcioni kapaciteti dobijeni u ovoj disertaciji su niži, naročito u odnosu na sisteme zasnovane na redukovanom grafenu, hidrogelovima ili višekomponentnim kompozitima. Međutim, takvo odstupanje je očekivano i može se objasniti činjenicom da su u ovom radu sintetisani kompoziti sa dominantnom grafitnom fazom i relativno niskim udelom metal-oksidnog dopanta (oko 20,00 mas. %), dok su u velikom broju literaturnih primera korišćeni materijali kod kojih je upravo oksidna faza dominantna ili su dodatno uvedene porozne, magnetne ili polimerne komponente

koje povećavaju broj aktivnih mesta i ukupnu površinsku reaktivnost. Takođe, u ovoj disertaciji kao polazna sirovina korišćen je otpadni grafitni prah, što daje dodatnu ekonomsku i ekološku vrednost materijalu, ali istovremeno može doprineti nižem kapacitetu u poređenju sa visoko projektovanim laboratorijskim nanomaterijalima.

Tabela 17. Literaturno dostupne vrednosti maksimalnih sorpcionih kapaciteta različitih grafitnih sorbenata modifikovanih metalnim oksidima za uklanjanje anjonskih boja.

| Sorbent | Boja | q_{max} (mg g ⁻¹) | Referenca |
|--|------|---------------------------------|--------------------------|
| Grafen-TiO ₂ | MO | 92,00 | Tesfahunegn i sar., 2023 |
| Fe ₃ O ₄ -TiO ₂ -GrO | KC | 89,95 | Li i sar., 2014 |
| GrO-TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ | MO | 67,88 | Liu i sar., 2023 |
| ZrO ₂ -aktivni ugalj | RP19 | 506,23 | Sonal i sar., 2020 |
| Ag ₂ O-Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ -rGrO | KC | 333,32 | Tara i sar., 2025 |
| Organska materija-ZrO ₂ | KC | 46,00-84,00 | Sismanoglu i Buran, 2025 |
| ZnO-GrO | MO | 296,73 | Sharma i sar., 2025 |
| Agar-GrO-ZnO | MO | 101,01 | Moradi i sar., 2022 |
| ZnO-aktivni ugalj | RP19 | 94,33 | Rashtbari i sar., 2020 |
| ZnO-aktivni ugalj | MO | 44,50 | Sayed i sar., 2024 |

Kada je reč o anjonskim bojama, razlike između literaturnih i rezultata predstavljenih u ovoj doktorskoj disertaciji još su izraženije. U Tabeli 17 su navedeni primeri za metil oranž (MO), kongo crveno (KC) i reaktivnu plavu 19 (RP19). U ovom doktoratu q_{max} za RP 19 iznosi 0,26 mg g⁻¹ za GO-TiO₂, 5,21 mg g⁻¹ za GO-ZrO₂ i 0,71 mg g⁻¹ za GO-ZnO, dok su literaturni podaci za q_{max} za druge anjonske boje znatno viši. Ovakva razlika se može objasniti pre svega razlikama u tipu anjonske boje. U literaturi su najčešće korišćeni metil oranž i kongo crveno, dok je u ovoj disertaciji kao model anjonskog polutanta korišćena reaktivna plava 19. RP 19 je molekularno veća i strukturno složenija antrahinonska boja sa sulfonatnim grupama, pa je njen pristup aktivnim centrima otežan u odnosu na manje azo boje poput metil oranža. Upravo zbog toga poređenje q_{max} vrednosti između različitih boja mora se posmatrati oprezno, jer veći kapacitet u literaturi ne mora nužno ukazivati na superiornost samog materijala, već i na povoljniju prirodu adsorbata. U tom smislu, rezultat da GO-ZrO₂ u ovom radu pokazuje najveći

afinitet prema RP 19 veoma je značajan, jer potvrđuje da ZrO_2 faza povoljno menja površinska svojstva samog grafitnog kompozita prema anjonskom polutantu koji je strukturno zahtevniji od većine boja korišćenih u uporednim istraživanjima.

Međusobnim poređenjem izdvojenih literaturnih rezultata može se uočiti i opšti trend: sistemi modifikovani TiO_2 i ZnO često pokazuju veći afinitet prema katjonskim bojama, naročito prema MP, dok ZrO_2 modifikovani materijali pokazuju izraženiji potencijal za uklanjanje anjonskih boja. Rezultati ove disertacije u potpunosti prate takav obrazac. GO- ZnO se pokazao kao najbolji sorbent za MP, dok je GO- ZrO_2 bio najefikasniji za RP 19. To ukazuje da izbor metalnog oksida ne utiče samo na ukupan sorpcioni kapacitet, već i na selektivnost kompozita prema tipu boje. Na osnovu svega navedenog, može se zaključiti da dobijeni sorpcioni rezultati nisu superiorni u odnosu na slabo dostupne literaturne vrednosti, ali imaju jasan naučni i praktični značaj. Njihova vrednost je u tome što potvrđuju da se relativno jednostavno sintetisani, grafitno-dominantni kompoziti dobijeni iz otpadne sirovine mogu usmeriti ka selektivnom uklanjanju različitih klasa polutanata, sa akcentom na tekstilne boje. Time ovaj rad daje doprinos ne samo u pogledu efikasnosti, već i u pogledu koncepta dizajniranja funkcionalnih, jeftinijih i održivijih sorbenata.

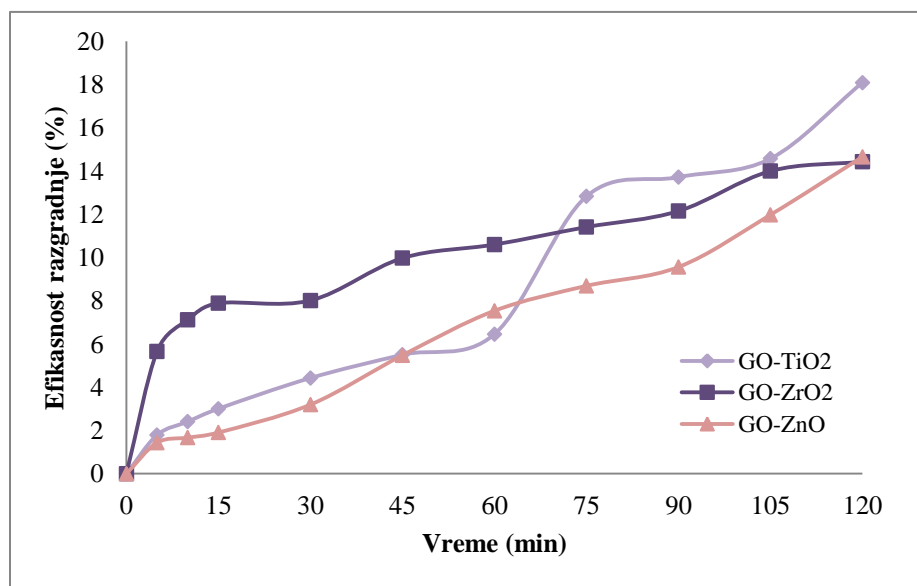
4.5 Fotokatalitička primena sintetisanih kompozita za degradaciju boja

Materijali na bazi grafita i njegovih derivata (grafena i grafit-oksida) modifikovani metalnim oksidima (TiO_2 , ZrO_2 i ZnO) primenjeni su kao fotokatalizatori za razgradnju dva različita polutanta, katjonske tekstilne boje metilen plavo (MP) i anjonske tekstilne boje reaktivna plava 19 (RP 19) pod dejstvom UV svetlosti. U cilju određivanja najoptimalnijih uslova fotokatalitičkog procesa za razgradnju polutanata, vršena je optimizacija sledećih parametara procesa: kontaktno vreme, početna koncentracija rastvora boje i količina, odnosno doza primenjenog fotokatalizatora. Izabrani parametri procesa predstavljaju ključne faktore koji direktno određuju kinetiku i efikasnost fotokatalitičke razgradnje polutanata. Kontaktno vreme je od presudnog značaja za praćenje dinamike procesa i određivanje brzine degradacije i uspostavljanje ravnoteže, dok različite početne koncentracije boje daju uvid u kinetiku samog procesa i objašnjavaju ponašanje fotokatalizatora u realnim sistemima gde koncentracije polutanata mogu značajno varirati. Količina, odnosno doza fotokatalizatora direktno određuje

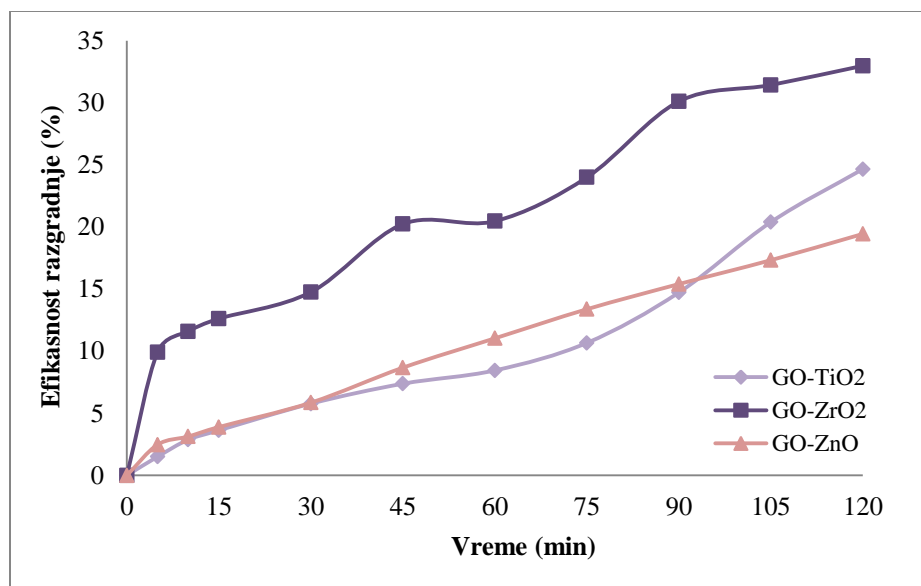
broj dostupnih aktivnih centara i intenzitet interakcije između katalizatora i polutanta, ali je bitno napomenuti i da prekomerena doza fotokatalizatora može imati negativne uticaje na efikasnost procesa, pa je bitno odrediti najoptimalniju vrednost.

4.5.1 Uticaj kontaktnog vremena

Ispitivan je uticaj kontaktnog vremena na razgradnju MP i RP 19 boje iz vodenih rastvora kompozitima na bazi grafita i njegovih derivata (grafena i grafit-oksida) modifikovanih različitim metalnim oksidima. Početna koncentracija MP boje iznosila je $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, dok je za RP 19 bila $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Količina kompozita od $50,0 \text{ mg}$ je pomešana sa $50,0 \text{ cm}^3$ rastvora boje određene koncentracije i mešana u UV reaktoru na magnetnoj mešalici u vremenskom intervalu od 2 h, dok su alikvoti uzoraka uzimani u unapred određenom vremenskom intervalu. Uslovi eksperimenata su detaljno opisani u eksperimentalnom delu, sekcija 3.5.1. Efikasnost razgradnje boje predstavljena kao procenat razgradnje boje (R_F) izračunata je korišćenjem jednačine 19 date u eksperimentalnom delu, a rezultati dobijeni za razgradnju obe boje upotrebom modifikovanih grafitnih kompozita izraženi su kao efikasnost razgradnje boje u funkciji vremena i predstavljeni su grafički na slikama 30 i 31.



Slika 30. Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost razgradnje MP boje kompozitima na bazi grafita i njegovih derivata (grafena/grafit-oksida) modifikovanim metalnim oksidima; početna koncentracija boje $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



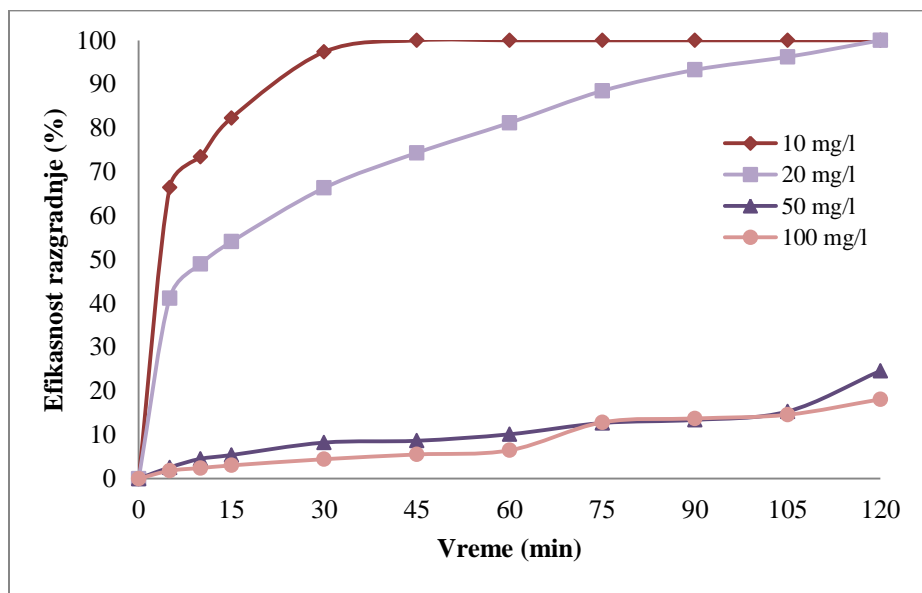
Slika 31. Uticaj kontaktnog vremena na efikasnost razgradnje RP 19 boje kompozitima na bazi grafita i njegovih derivata (grafena/grafit-oksida) modifikovanim metalnim oksidima; početna koncentracija boje $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Sa datih grafika može se zaključiti da primenjeni fotokatalizatori pokazuju veoma sličnu aktivnost kod razgradnje i katjonske MP boje i anjonske RP 19 boje. Izuzetak je GO-ZrO₂ kompozit koji pokazuje najbolju efikasnost razgradnje RP 19 boje, 32,98% nakon 2 h fotokatalitičkog tretmana u UV komori. Što se tiče razgradnje MP boje, najefikasniji je GO-TiO₂ materijal gde je zabeležena efikasnost od 18,09% nakon 2 h tretmana, dok je ovaj fotokatalizator pri istim uslovima pokazao efikasnost razgradnje RP 19 boje od 24,66%. Generalno gledano, svi sintetisani materijali su efikasniji kod degradacije anjonske RP 19 boje.

4.5.2 Uticaj početne koncentracije boje

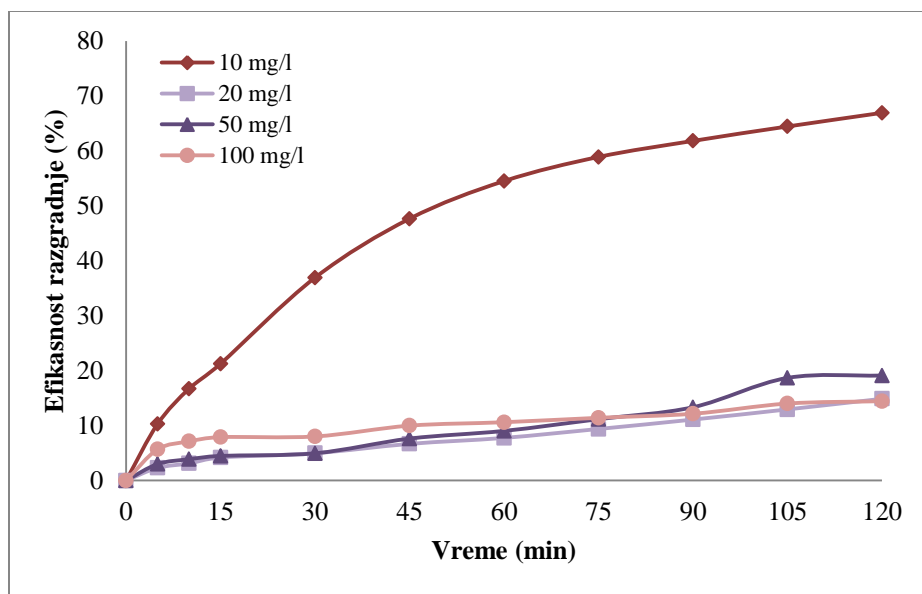
Početne koncentracije MP boje korišćene u ovim tretmanima iznosile su $10,0$; $20,0$; $50,0$ i $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Količina kompozita od $50,0 \text{ mg}$ je pomešana sa $50,0 \text{ cm}^3$ rastvora boje određene koncentracije i mešana u UV reaktoru na magnetnoj mešalici u vremenskom intervalu od 2 h, dok su alikvoti uzoraka uzimani u unapred određenom vremenskom intervalu. Uslovi eksperimenata su detaljno opisani u eksperimentalnom delu, sekcija 3.5.2. Efikasnost razgradnje boje predstavljena kao procenat razgradnje boje (R_F) izračunata je korišćenjem jednačine 19 date u eksperimentalnom delu, a rezultati dobijeni za razgradnju određenih koncentracija MP boje

upotrebom GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO kompozita izraženi su kao efikasnost razgradnje boje u funkciji vremena i predstavljeni su grafički na slikama 32, 33 i 34, respektivno.



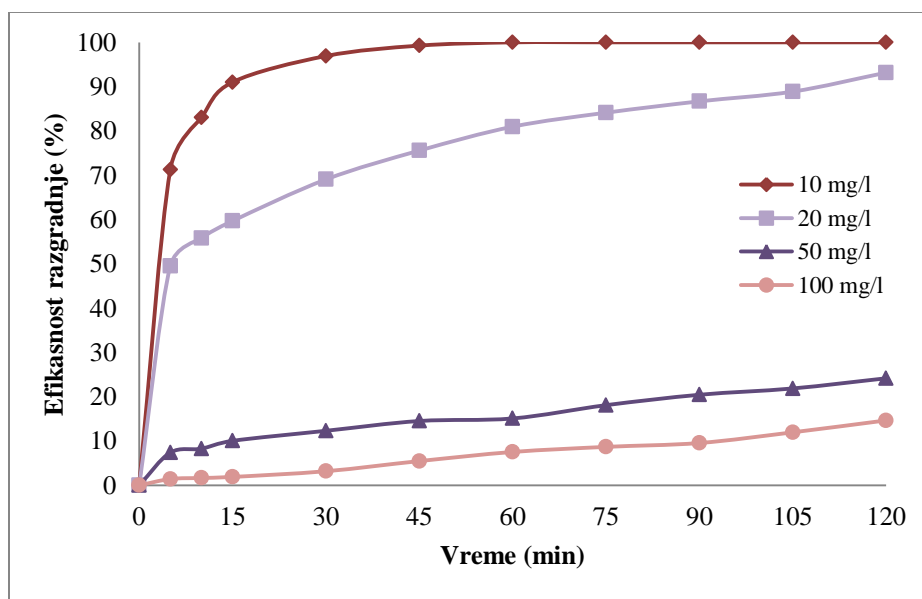
Slika 12. Uticaj početne koncentracije MP boje na efikasnost razgradnje boje upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Sa grafičkog prikaza efikasnosti GO-TiO₂ kompozita za razgradnju različitih koncentracija MP boje prikazan na Slici 32, može se videti da je ista količina sorbenta od 50,0 mg u potpunosti razgradila MP boju nižih koncentracija (10,0 mg dm⁻³ i 20,0 mg dm⁻³), dok su veće koncentracije boje razgrađene u značajno manjem procentu (24,17% za 50,0 mg dm⁻³ i 14,66% za 100,0 mg dm⁻³).



Slika 13. Uticaj početne koncentracije MP boje na efikasnost razgradnje boje upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

U slučaju GO-ZrO₂ kompozita, sa Slike 33 se može videti da nije došlo do potpune razgradnje MP boje u svim ispitivanim koncentracijama; jedino je razgradnja MP boje koncentracije 10,0 mg dm⁻³ bila preko 50,00%, dok je degradacija ostalih koncentracija boja bila ispod 20,00%.



Slika 34. Uticaj početne koncentracije MP boje na efikasnost razgradnje boje upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Kompozit GO-ZnO je pokazao sličnu efikasnost razgradnje MP boje kao i GO-TiO₂, što se može videti sa Slike 34. Iako je došlo do potpune razgradnje jedino u slučaju najniže koncentracije (10,0 mg dm⁻³), ista količina ovog kompozita je dovela do skoro potpune degradacije MP boje koncentracije 20,0 mg dm⁻³ (93,16%). Efikasnost razgradnje kod viših koncentracija boja je znatno manja, i iznosi 24,17% za 50,0 mg dm⁻³ i 14,66% za 100,0 mg dm⁻³.

Dobijeni rezultati pokazuju da se i u slučaju fotokatalize može uočiti da sa porastom početne koncentracije MP boje opada efikasnost fotokatalizatora, sa izuzetkom GO-ZrO₂ fotokatalizatora. Ovakvo ponašanje se može povezati sa heterogenom fotokatalizom, gde dolazi do usporavanja kinetike procesa sa porastom početne koncentracije boje.

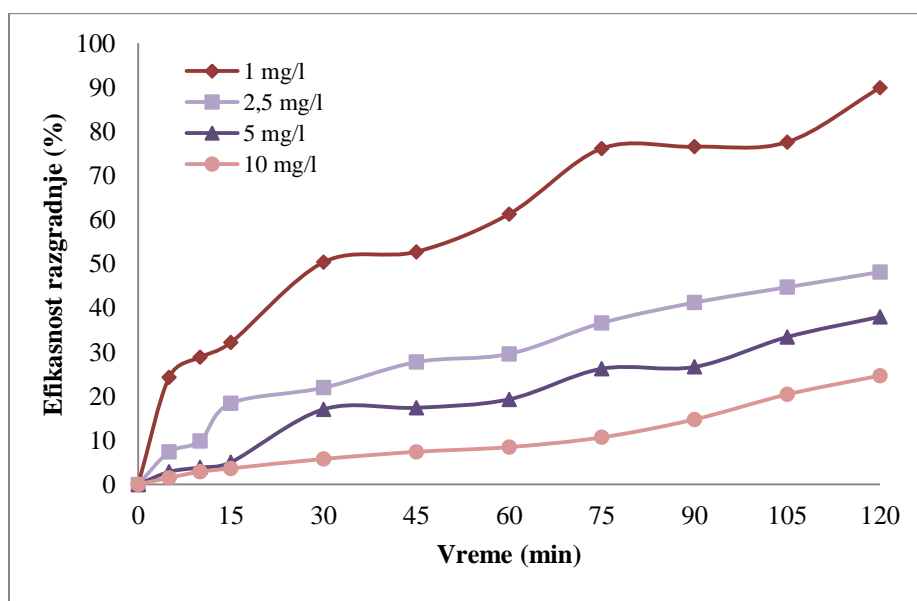
Kao najbolji fotokatalizator za razgradnju MP boje pokazao se GO-TiO₂ kompozit, sa izuzetno visokom efikasnošću pri niskim početnim koncentracijama boje. Potpuna razgradnja boje postignuta je već nakon 45 min za koncentraciju boje od 10,0 mg dm⁻³ i nakon 120 min za koncentraciju boje od 20,0 mg dm⁻³. Međutim, pri višim koncentracijama (50,0 i 100,0 mg dm⁻³) efikasnost je ostala niska čak i nakon 120 min (24,60% i 18,09%, respektivno). Ovaj nagli pad aktivnosti može ukazivati da je sistem ograničen zasićenjem površine fotokatalizatora molekulima boje, pa se dalja interakcija između fotokatalizatora i molekula boje ne odvija. Iako je uloga grafita i njegovih derivata (grafena i grafit-oksida) u ovom fotokatalitičkom sistemu verovatno vezana za poboljšan transport elektrona i smanjenu rekombinaciju, taj efekat postaje neznan pri visokim opterećenjima bojom.

GO-ZnO kompozit je takođe pokazao visoku aktivnost prema MP boji pri niskim koncentracijama. Potpuna razgradnja ove boje pri koncentraciji od 10,0 mg dm⁻³ postignuta je nakon 60 min, dok je za početnu koncentraciju od 20,0 mg dm⁻³ dostignuto 93,16% razgradnje boje nakon 120 min.

GO-ZrO₂ kompozit je pokazao značajno nižu fotokatalitičku aktivnost u odnosu na ostala dva materijala. Maksimalna efikasnost nakon 120 min iznosila je svega 66,92% za početnu koncentraciju MP boje od 10,0 mg dm⁻³, dok je za više koncentracije efikasnost razgradnje ostala ispod 20,00% nakon 120 min. U slučaju ovog materijala može se uočiti veća efikasnost kod početne koncentracije MP boje od 50,0 mg dm⁻³ u odnosu na koncentraciju od 20,0 mg dm⁻³, kao

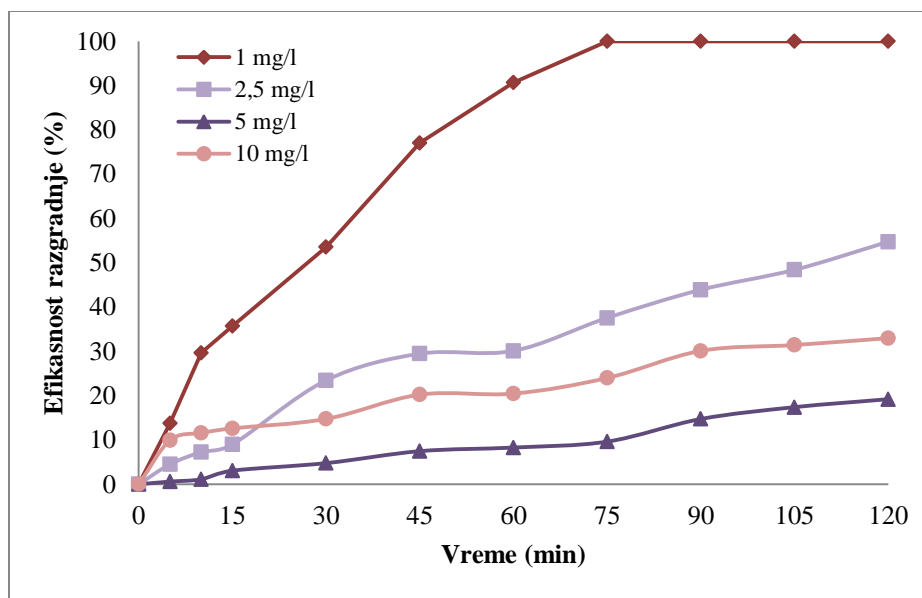
i gotovo ista efikasnost kod koncentracija boje od $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ (14,86%) i $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ (14,43%) nakon 120 min fotokatalitičkog tretmana.

Početne koncentracije RP 19 boje korišćene u ovim tretmanima iznosile su 1,0; 2,5; 5,0 i $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Količina kompozita od $50,0 \text{ mg}$ je pomešana sa $50,0 \text{ cm}^3$ rastvora boje određene koncentracije i mešana u UV reaktoru na magnetnoj mešalici u vremenskom intervalu od 2 h, dok su alikvoti uzoraka uzimani u unapred određenom vremenskom intervalu. Efikasnost razgradnje boje predstavljena kao procenat razgradnje boje (R_F) izračunata je korišćenjem jednačine 19 date u eksperimentalnom delu, a rezultati dobijeni za razgradnju određenih koncentracija RP 19 boje upotrebom GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO kompozita izraženi su kao efikasnost razgradnje boje u funkciji vremena i predstavljeni su grafički na slikama 35, 36 i 37, respektivno.



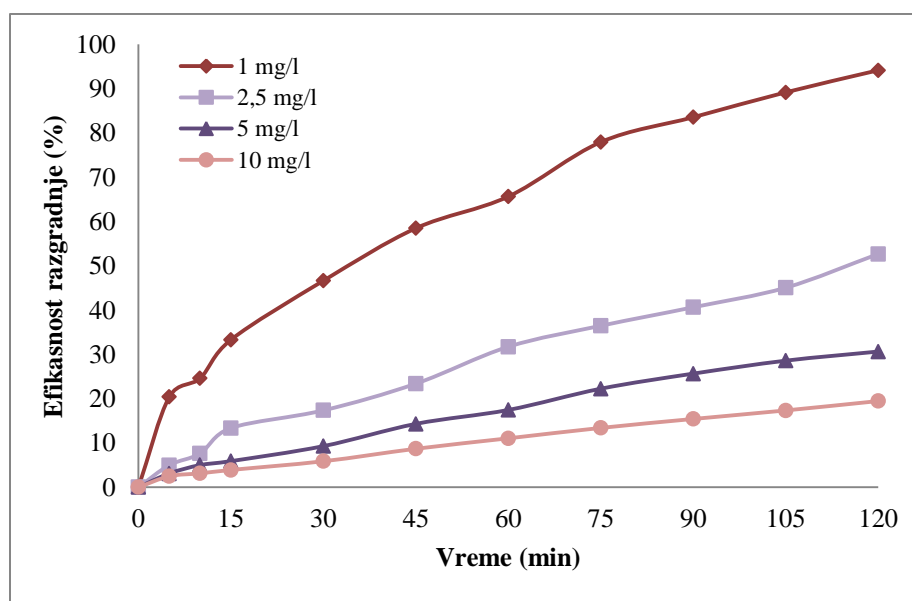
Slika 14. Uticaj početne koncentracije RP 19 boje na efikasnost razgradnje boje upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Sa Slike 35 može se zapaziti da upotreba $50,0 \text{ mg}$ GO-TiO₂ kompozita kao fotokatalizatora nije dovela do potpune razgradnje čak ni najniže ispitivane koncentracije RP 19 boje, mada je zabeležena značajna efikasnost kod uklanjanja boje koncentracije od 10 mg dm^{-3} (89,89%) nakon 2 h tretmana. Takođe, može se zabeležiti postepen pad efikasnosti kompozita sa rastom početne koncentracije RP 19 boje koja je tretirana.



Slika 36. Uticaj početne koncentracije RP 19 boje na efikasnost razgradnje boje upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Upotreba 50,0 mg GO-ZrO₂ kompozita je rezultirala potpunom degradacijom 10 mg dm⁻³ boje RP 19, što se može videti sa grafika datog na Slici 36. Za razliku od očekivanog trenda, ovde se može uočiti veći procenat razgradnje boje koncentracije 10,0 mg dm⁻³ (32,98%) u odnosu na koncentraciju 5,0 mg dm⁻³ (19,20%).



Slika 37. Uticaj početne koncentracije RP 19 boje na efikasnost razgradnje boje upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Sa grafičkog prikaza efikasnosti GO-ZnO kompozita za razgradnju različitih koncentracija RP 19 boje prikazan na Slici 37, može se videti značajna efikasnost uklanjanja najniže koncentracije boje od $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ od 94,11%, dok je oko polovine RP 19 boje koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ razgradjeno upotrebom iste količine kompozita.

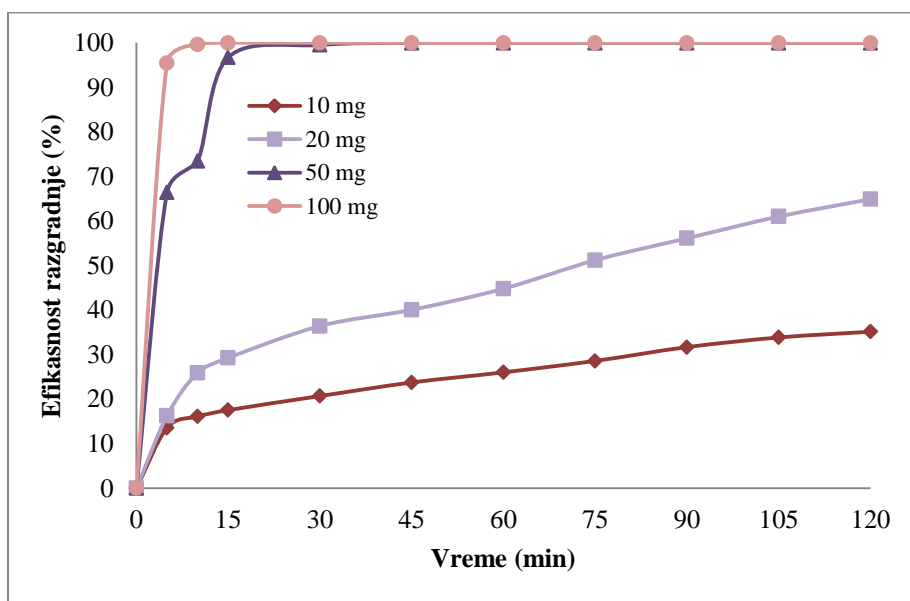
Dobijeni rezultati pokazuju da se i kod anjonske RP 19 boje javlja isti trend kao u slučaju MP boje, gde dolazi do smanjenja efikasnosti fotokatalizatora sa porastom početne koncentracije boje, sa izuzetkom GO-ZrO₂ kompozita. U slučaju ovog materijala može se uočiti veća efikasnost kod početne koncentracije RP 19 boje od $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ u odnosu na koncentraciju od $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Za razliku od MP boje, razgradnja RP 19 je u svim sistemima bila sporija i manje efikasna, čak i pri znatno nižim početnim koncentracijama, što se može povezati sa razlikom u strukturi boje, obzirom da imamo anjonsku RP 19 boju, dok je MP boja katjonska. Razlika u efikasnosti razgradnje između različitih početnih koncentracija boje RP 19 je manja nego što je slučaj sa bojom MP, a ravnoteža se ne postiže ni nakon 120 min već se javlja konstantan trend blagog povećanja efikasnosti.

Poređenjem dobijenih rezultata za sva tri kompozita, može se uočiti da svi pokazuju sličnu efikasnost razgradnje RP 19 boje. Potpuna razgradnja je postignuta jedino u slučaju najniže početne koncentracije boje od $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ primenom GO-ZrO₂ kompozita, i to nakon 75 min. U slučaju ostala dva kompozita, postignuta je efikasnost od oko 90,00% nakon 120 min za najnižu početnu koncentraciju boje, dok je za koncentraciju od $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ postignuta efikasnost od oko 50,00% nakon 120 min fotokatalitičkog tretmana koristeći sva tri materijala.

4.5.3 Uticaj doze (količine) fotokatalizatora

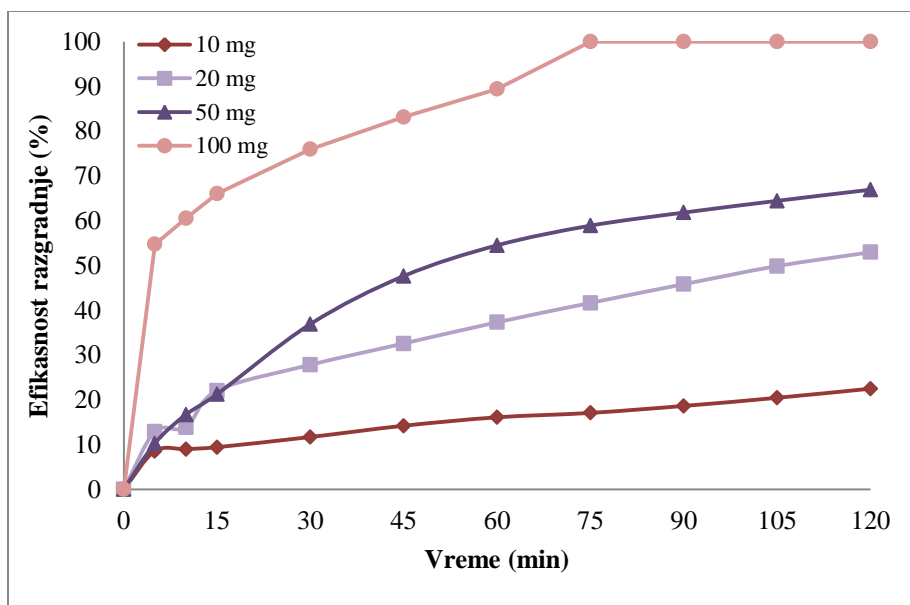
Početna koncentracija MP boje korišćena u ovim tretmanima iznosila je $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$, dok su analizirane doze fotokatalizatora iznosile 10,0; 20,0; 50,0 i 100,0 mg. Ispitivana količina kompozita je pomešana sa $50,0 \text{ cm}^3$ rastvora boje i mešana u UV reaktoru na magnetnoj mešalici u vremenskom intervalu od 2 h, dok su alikvoti uzoraka uzimani u unapred određenim vremenskim intervalima. Uslovi eksperimenata su detaljno opisani u eksperimentalnom delu, sekcija 3.5.3. Efikasnost razgradnje boje predstavljena kao procenat razgradnje boje (R_F) izračunata je korišćenjem jednačine 19 date u eksperimentalnom delu, a rezultati dobijeni za razgradnju MP boje upotrebom određenih količina GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO kompozita

izraženi su kao efikasnost razgradnje boje u funkciji vremena i predstavljeni su grafički na slikama 38, 39 i 40, respektivno.



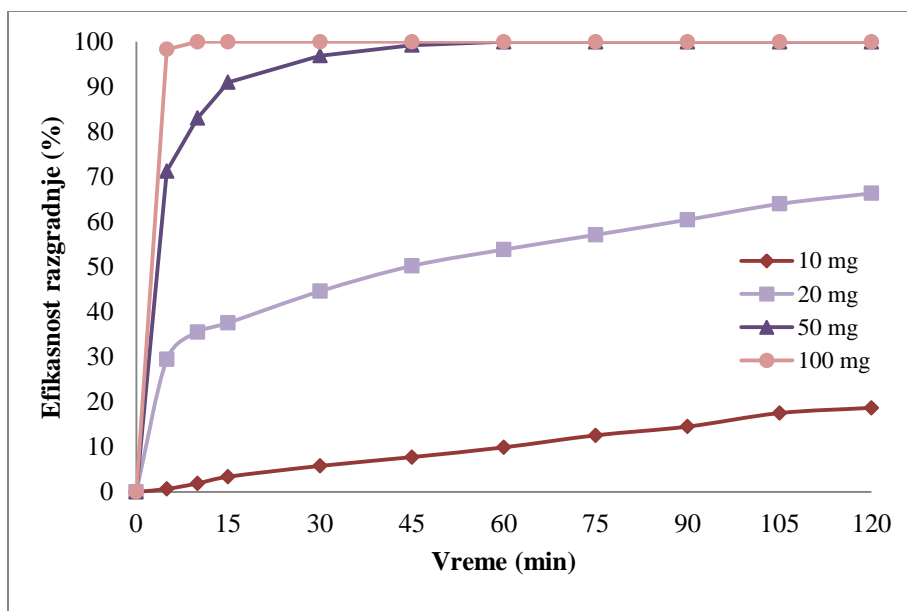
Slika 38. Uticaj količine fotokatalizatora na efikasnost razgradnje MP boje upotrebom GO-TiO₂ kompozita; početna koncentracija boje 10,0 mg dm⁻³; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Sa datog grafika predstavljenog na Slici 38 može se zaključiti da su količine GO-TiO₂ kompozita od 50,0 mg i 100,0 mg dovele do potpune razgradnje MP boje, i to nakon samo 45 min i 15 min, respektivno. Manje doze ovog kompozita su se takođe pokazale kao dobri fotokatalizatori, gde je 10,0 mg kompozita dovelo do razgradnje 35,14%, a 20,0 mg je dovelo do razgradnje 64,90% MP boje.



Slika 39. Uticaj količine fotokatalizatora na efikasnost razgradnje MP boje upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; početna koncentracija boje 10,0 mg dm⁻³; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

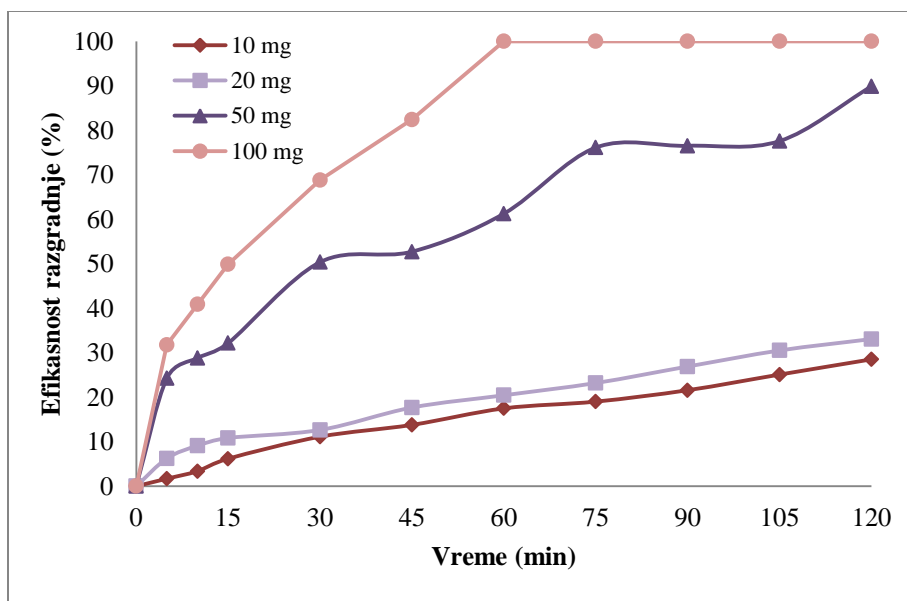
Za razliku od GO-TiO₂ kompozita, GO-ZrO₂ kompozit je pokazao nešto manju efikasnost. Sa Slike 39 se može videti da je jedino količina kompozita od 100,0 mg dovela do potpune razgradnje MP boje, i to nakon 75 min, dok su manje doze (10,0 mg, 20,0 mg i 50,0 mg) pokazale znatno manju efikasnost, i nakon 120 min dovele do razgradnje 22,49%, 52,96% i 66,92%, respektivno.



Slika 40. Uticaj količine fotokatalizatora na efikasnost razgradnje MP boje upotrebom GO-ZnO kompozita; početna koncentracija boje $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

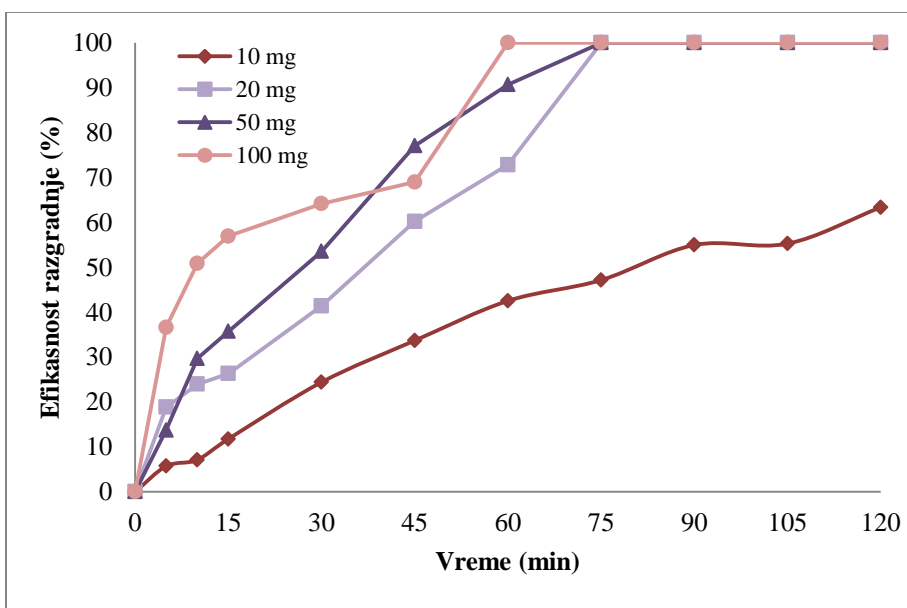
GO-ZnO kompozit je pokazao sličnu efikasnost kao i GO-TiO₂, što se može zaključiti sa Slike 40. Količine kompozita od 50,0 mg i 100,0 mg su takođe dovele do potpune razgradnje MP boje, nakon 60 min i 10 min, respektivno, dok su manje doze pokazale znatno manju efikasnost (10,0 mg - 18,68% i 20,0 mg - 66,32%).

Početna koncentracija RP 19 boje korišćena u ovim tretmanima iznosila je $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$, dok su analizirane doze fotokatalizatora iznosile 10,0; 20,0; 50,0 i 100,0 mg. Ispitivana količina kompozita je pomešana sa $50,0 \text{ cm}^3$ rastvora boje i mešana u UV reaktoru na magnetnoj mešalici u vremenskom intervalu od 2 h, dok su alikvoti uzoraka uzimani u unapred određenim vremenskim intervalima. Efikasnost razgradnje boje predstavljena kao procenat razgradnje boje (R_F) izračunata je korišćenjem jednačine 19 date u eksperimentalnom delu, a rezultati dobijeni za razgradnju RP 19 boje upotrebom određenih količina GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO fotokatalizatora izraženi su kao efikasnost razgradnje boje u funkciji vremena i predstavljeni su grafički na slikama 41, 42 i 43, respektivno.



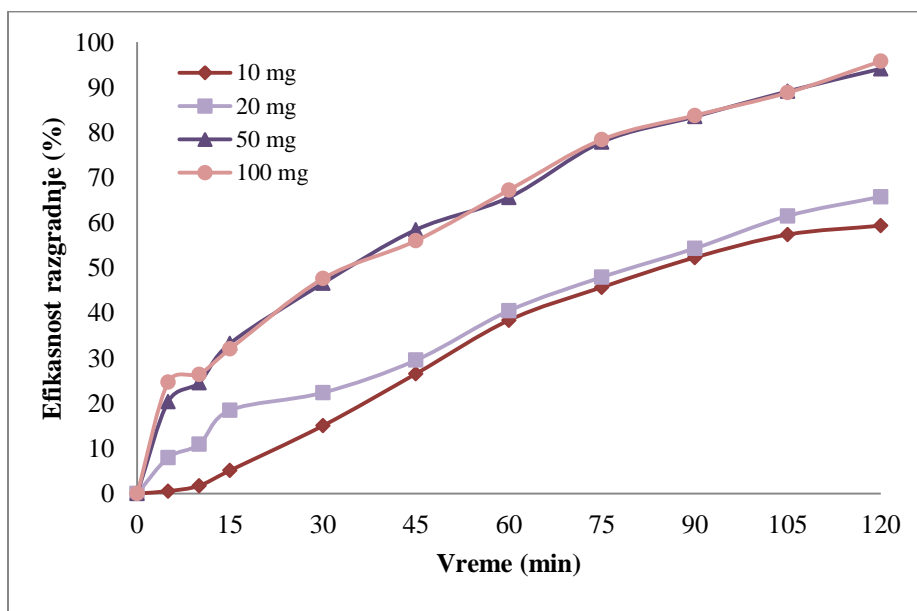
Slika 41. Uticaj količine fotokatalizatora na efikasnost razgradnje RP 19 boje upotrebom GO-TiO₂ kompozita; početna koncentracija boje 1,0 mg dm⁻³; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Sa datog grafika predstavljenog na Slici 41 može se zaključiti da je jedino količina GO-TiO₂ kompozita od 100,0 mg dovela do potpune razgradnje RP 19 boje nakon 60 min. Manje doze ovog kompozita od 10,0 mg i 20,0 mg su pokazale veoma sličnu efikasnost, i rezultirale razgradnjom boje ispod 50,00% (10,0 mg – 28,52% i 20,0 mg – 33,08%).



Slika 42. Uticaj količine fotokatalizatora na efikasnost razgradnje RP 19 boje upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; početna koncentracija boje 1,0 mg dm⁻³; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Sa datog grafika predstavljenog na Slici 42 može se videti da se GO-ZrO₂ kompozit pokazao kao veoma efikasan fotokatalizator za razgradnju RP 19 boje, gde su količine od 20,0 mg i 50,0 mg dovele do potpune razgradnje boje nakon 75 min, dok je doza od 100,0 mg razgradila RP 19 boju nakon 60 min.



Slika 43. Uticaj količine fotokatalizatora na efikasnost razgradnje RP 19 boje upotrebom GO-ZnO kompozita; početna koncentracija boje 1,0 mg dm⁻³; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

GO-ZnO kompozit je pokazao sličnu efikasnost uklanjanja za manje količine fotokatalizatora (10,0 mg i 20,0 mg), koja je iznosila oko 60,00%, dok su veće količine od 50,0 mg i 100,0 mg dovele do skoro potpunog uklanjanja RP 19 boje nakon 2h tretmana (94,11% i 95,79%, respektivno), što je prikazano na Slici 43.

Dobijeni rezultati pokazuju da, kao i kod sorpcije, i u slučaju fotokatalize se može uočiti da sa porastom doze, odnosno količine fotokatalizatora raste njegova efikasnost. Značajno je i napomenuti da sa povećanjem doze fotokatalizatora dolazi do znatno brže razgradnje iste koncentracije boje. Ovakav trend je sasvim očekivan jer sa povećanjem količine kompozita postoji veći broj aktivnih mesta u sistemu, pa više fotona može biti uključeno u fotokatalitički proces, što dovodi do efikasnijeg fotokatalitičkog procesa.

Sa datih grafika može se videti da upotrebom najveće ispitivane količine fotokatalizatora od 100,0 mg dolazi do potpune razgradnje MP i RP 19 boje (koncentracija 10,0 i 1,0 mg dm⁻³,

respektivno) u ispitivanom periodu od 120 min upotrebom gotovo svih kompozita, osim u slučaju GO-ZnO kompozita, gde je 100,0 mg ovog kompozita razgradilo 95,79% RP 19 boje, što je svakako značajan rezultat. Kao najbrži i najefikasniji fotokatalizator primenjen u najvećoj ispitivanoj količini od 100,0 mg za razgradnju MP boje, pokazao se GO-ZnO kompozit koji je rezultirao potpunom razgradnjom već nakon 10 min. GO-TiO₂ kompozit se u istim ispitivanim uslovima pokazao kao veoma efikasan i doveo do potpune razgradnje MP boje već nakon 15 min, dok je GO-ZrO₂ pokazao efikasnost od 100,00% nakon 75 min. U slučaju razgradnje RP 19 boje upotrebom doze fotokatalizatora od 100,0 mg, efikasnost GO-TiO₂ i GO-ZrO₂ materijala se pokazala kao veoma slična i iznosila je 100,00% nakon 60 min, dok je već pomenuto da GO-ZnO kompozit pri istim uslovima nije doveo do potpune razgradnje RP 19 boje ni nakon 120 min, već je uočen stalni rast efikasnosti bez dostizanja ravnoteže.

Može se uočiti da dolazi do potpune razgradnje MP boje pri dozama od 50,0 mg i 100,0 mg fotokatalizatora primenom GO-TiO₂ i GO-ZnO kompozita, dok niže doze sorbenta pokazuju znatno nižu efikasnost. U slučaju razgradnje RP 19 boje, kao najefikasniji se izdvojio GO-ZrO₂ kompozit koji je doveo do potpune razgradnje boje koristeći doze od 20,0, 50,0 i 100,0 mg, dok je doza fotokatalizatora od 10,0 mg pokazala značajan stepen uklanjanja od čak 63,35% nakon 120 min.

4.6 Kinetika fotokatalitičkih procesa

U cilju definisanja reakcione kinetike i mehanizma razgradnje boja pomoću grafitnih kompozita modifikovanih određenim oksidima metala, rezultati dobijeni eksperimentalno primenom fotokatalitičkih tretmana analizirani su primenom linernih formi najčešće korišćenih modela pseudo-prvog reda koristeći jednačinu 14 datu u teorijskom delu i pseudo-drugog reda koristeći jednačinu 16 takođe datu u teorijskom delu doktorske disertacije.

Početne koncentracije MP boje korišćene u ovim istraživanjima bile su 10,0; 20,0; 50,0 i 100,0 mg dm⁻³, dok su početne koncentracije RP 19 boje iznosile 1,0; 2,5; 5,0 i 10,0 mg dm⁻³. Ostali parametri su bili konstantni i iznosili su: 50,0 mg fotokatalizatora, 50,0 cm³ rastvora boje, sobna temperatura i nativna pH vrednost rastvora. Kod determinacije parametara vezanih za pseudo prvi red crtan je grafik zavisnosti $\ln C_0/C_t$ u funkciji od vremena t , dok je za pseudo

drugi red korišćen grafik zavisnosti $1/C_t$ u funkciji od vremena t . Konstante brzine prvog reda (k_1) i konstante brzine drugog reda (k_2) su određene linearnom regresionom analizom eksperimentalnih podataka i prikazane su u Tabelama 18, 19 i 20 za GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO materijale, respektivno, dok su grafici dati u prilogu.

Tabela 18. Kinetički parametri za različite koncentracije MP i RP 19 boje u fotokatalitičkim degradacijama upotrebom GO-TiO₂ kompozita.

| Boja | Koncentracija boje (mg dm ⁻³) | Pseudo-prvi red | | Pseudo-drugi red | |
|-------|--|----------------------------|----------------|---|----------------|
| | | k_1 (min ⁻¹) | R ² | k_2 (dm ³ mg ⁻¹ min ⁻¹) | R ² |
| MP | 10,0 | $1,63 \cdot 10^{-1}$ | 0,9374 | 19,38 | 0,7871 |
| | 20,0 | $5,02 \cdot 10^{-2}$ | 0,6626 | 3,87 | 0,2968 |
| | 50,0 | $1,70 \cdot 10^{-3}$ | 0,8956 | $5,00 \cdot 10^{-5}$ | 0,8746 |
| | 100,0 | $1,60 \cdot 10^{-3}$ | 0,9614 | $2,00 \cdot 10^{-5}$ | 0,9572 |
| RP 19 | 1,0 | $1,58 \cdot 10^{-2}$ | 0,9493 | $4,64 \cdot 10^{-2}$ | 0,7666 |
| | 2,5 | $5,10 \cdot 10^{-3}$ | 0,9766 | $2,70 \cdot 10^{-3}$ | 0,9879 |
| | 5,0 | $3,70 \cdot 10^{-3}$ | 0,9732 | $1,00 \cdot 10^{-3}$ | 0,9701 |
| | 10,0 | $2,10 \cdot 10^{-3}$ | 0,9364 | $2,00 \cdot 10^{-4}$ | 0,9182 |

Kod GO-TiO₂ kompozita u slučaju MP boje najviša konstanta pseudo-prvog reda dobijena je pri koncentraciji od 10,0 mg dm⁻³, dok se sa porastom koncentracije vrednost ove konstante značajno smanjuje. Istovremeno, model pseudo-drugog reda za isti sistem pokazuje znatno lošije slaganje, naročito pri nižim koncentracijama, što ukazuje da pseudo-prvi red bolje opisuje dinamiku razgradnje MP na GO-TiO₂. Ovakav rezultat sugerise da je brzina procesa dominantno određena promenom koncentracije boje u rastvoru i dostupnošću osvetljenih aktivnih centara, a manje površinskim ograničenjima koja bi pogodovala modelu pseudo-drugog reda. Kod RP 19 boje može se zapaziti znatno bolje slaganje i sa pseudo-prvim, i sa pseudo-drugim redom.

Tabela 19. Kinetički parametri za različite koncentracije MP i RP 19 boje u fotokatalitičkim degradacijama upotrebom GO-ZrO₂ kompozita.

| Boja | Koncentracija boje (mg dm ⁻³) | Pseudo-prvi red | | Pseudo-drugi red | |
|-------|--|----------------------------|----------------|---|----------------|
| | | k_1 (min ⁻¹) | R ² | k_2 (dm ³ mg ⁻¹ min ⁻¹) | R ² |
| MP | 10,0 | $9,30 \cdot 10^{-3}$ | 0,9554 | $1,80 \cdot 10^{-3}$ | 0,9917 |
| | 20,0 | $1,20 \cdot 10^{-3}$ | 0,9831 | $8,00 \cdot 10^{-5}$ | 0,9836 |
| | 50,0 | $1,60 \cdot 10^{-3}$ | 0,9625 | $4,00 \cdot 10^{-5}$ | 0,9558 |
| | 100,0 | $1,00 \cdot 10^{-3}$ | 0,8345 | $1,00 \cdot 10^{-5}$ | 0,8524 |
| RP 19 | 1,0 | $7,89 \cdot 10^{-2}$ | 0,8510 | 10,80 | 0,6414 |
| | 2,5 | $6,30 \cdot 10^{-3}$ | 0,9873 | $3,70 \cdot 10^{-3}$ | 0,9778 |
| | 5,0 | $1,80 \cdot 10^{-3}$ | 0,9785 | $4,00 \cdot 10^{-4}$ | 0,9727 |
| | 10,0 | $2,90 \cdot 10^{-3}$ | 0,9475 | $3,00 \cdot 10^{-4}$ | 0,9611 |

Kod GO-ZrO₂ kompozita situacija je nešto složenija. Za MP boju, i pseudo-prvi i pseudo-drugi red pokazuju vrlo visoke vrednosti R² pri nižim i srednjim koncentracijama, pri čemu pseudo-drugi red u pojedinim slučajevima daje čak i nešto bolje slaganje, naročito pri 10,0 mg dm⁻³ (R² = 0,9917). To može ukazivati da se kod ovog kompozita, pored samog fotokatalitičkog procesa, značajnije ispoljava i doprinos površinskih interakcija između boje i fotokatalizatora. Za RP 19 na GO-ZrO₂ uočava se vrlo dobro slaganje sa oba modela u opsegu 2,5 - 10,0 mg dm⁻³, pa se može zaključiti da GO-ZrO₂ obezbeđuje najpovoljnije uslove za fotokatalitičku razgradnju anjonske boje, verovatno zahvaljujući povoljnijim površinskim svojstvima i boljoj interakciji između ZrO₂ centara i molekula RP 19 boje.

Tabela 20. Kinetički parametri za različite koncentracije MP i RP 19 boja u fotokatalitičkim degradacijama upotrebom GO-ZnO kompozita.

| Boja | Koncentracija boje (mg dm ⁻³) | Pseudo-prvi red | | Pseudo-drugi red | |
|-------|--|----------------------------|----------------|---|----------------|
| | | k_1 (min ⁻¹) | R ² | k_2 (dm ³ mg ⁻¹ min ⁻¹) | R ² |
| MP | 10,0 | $1,27 \cdot 10^{-1}$ | 0,9537 | 14,178 | 0,7142 |
| | 20,0 | $1,77 \cdot 10^{-2}$ | 0,9375 | $6,00 \cdot 10^{-3}$ | 0,8953 |
| | 50,0 | $1,90 \cdot 10^{-3}$ | 0,9329 | $4,00 \cdot 10^{-5}$ | 0,9491 |
| | 100,0 | $1,20 \cdot 10^{-3}$ | 0,9874 | $1,00 \cdot 10^{-5}$ | 0,9842 |
| RP 19 | 1,0 | $2,12 \cdot 10^{-2}$ | 0,9789 | $9,70 \cdot 10^{-2}$ | 0,7582 |
| | 2,5 | $5,80 \cdot 10^{-3}$ | 0,9926 | $3,30 \cdot 10^{-3}$ | 0,9776 |
| | 5,0 | $3,10 \cdot 10^{-3}$ | 0,9959 | $7,00 \cdot 10^{-4}$ | 0,9967 |
| | 10,0 | $1,70 \cdot 10^{-3}$ | 0,9962 | $2,00 \cdot 10^{-4}$ | 0,9974 |

GO-ZnO kompozit pokazuje najveću aktivnost prema MP boji. Pri najnižoj ispitivanoj koncentraciji MP od 10,0 mg dm⁻³ dobijena je visoka vrednost konstante pseudo-prvog reda, uz dobro slaganje modela (R² = 0,9537), što je u skladu sa eksperimentalnim opažanjem da je ovaj kompozit najbrži i najefikasniji za razgradnju MP. Sa porastom koncentracije MP dolazi do izrazitog pada k_1 , ali model pseudo-prvog reda i dalje zadržava vrlo dobro slaganje sa eksperimentalnim podacima. Za RP 19, GO-ZnO takođe pokazuje veoma visoke vrednosti R² za oba modela pri višim koncentracijama, ali su konstante brzine manje nego za MP, što ukazuje na slabiji afinitet i sporiju razgradnju anjonske boje. Ovakav rezultat je u saglasnosti sa ranije prikazanim eksperimentalnim podacima, prema kojima GO-ZnO pokazuje izraženu selektivnost prema katjonskoj MP boji.

Dobijene vrednosti za k_1 i k_2 parametre pokazuju očekivan trend opadanja konstante brzine fotokatalitičkog procesa sa porastom početne koncentracije za MP i RP 19 boje u slučaju sva tri kompozita. Ovakvo ponašanje je karakteristično za heterogenu fotokatalizu i može se objasniti kombinacijom zasićenja površinskih aktivnih mesta i jačeg rasipanja/apsorpcije UV zračenja pri većim koncentracijama boje gde manje fotona dopire do katalizatora. Ovakav efekat

smanjuje stvaranje reaktivnih radikala $\bullet\text{OH}$ i $\bullet\text{O}_2^-$, što uzrokuje smanjenje efikasnosti fotokatalitičke reakcije (Kumar i sar., 2016).

Na osnovu svih dobijenih rezultata može se zaključiti da fotokatalitička razgradnja MP i RP 19 na modifikovanim GO kompozitima u najvećem broju slučajeva prati kinetiku pseudo-prvog reda, dok pseudo-drugi red daje zadovoljavajuće opisivanje samo u pojedinim sistemima i opsezima koncentracija. Bolje slaganje sa pseudo-prvim redom ukazuje da brzina razgradnje prvenstveno zavisi od trenutne koncentracije boje u rastvoru, što je karakteristično za heterogene fotokatalitičke procese pri razblaženim rastvorima. Istovremeno, odstupanja i dobro slaganje pseudo-drugog reda u nekim slučajevima ukazuju da površinska adsorpcija i dostupnost aktivnih mesta takođe imaju važnu ulogu, posebno kod GO-ZrO₂ sistema. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da više faktora ima odlučujuću ulogu u mehanizmu samog fotokatalitičkog procesa, pa nema ni potpunog slaganja ni sa jednim kinetičkim modelom u slučaju svih ispitivanih kompozita.

4.7 Poređenje literaturno dostupnih podataka sa dobijenim rezultatima fotokatalitičkih procesa

Rezultati dobijeni na osnovu fotokatalitičkih tretmana predstavljenih u ovoj disertaciji, za razliku od sorpcionih rezultata, pokazuju znatno konkurentniji odnos prema literaturno dostupnim podacima. U Tabeli 21 sumirani su literaturno dostupni podaci koji se odnose na fotokatalitičku aktivnost grafitnih materijala modifikovanih sa TiO₂, ZrO₂ i ZnO oksidima za razgradnju MP boje, dok su u Tabeli 22 sumirani podaci koji se odnose na fotokatalitičku aktivnost grafitnih materijala modifikovanih sa TiO₂, ZrO₂ i ZnO oksidima za razgradnju anjonskih boja.

Tabela 21. Literaturno dostupni podaci za fotokatalitičku aktivnost grafitnih materijala modifikovanih sa TiO₂, ZrO₂ i ZnO oksidima za razgradnju MP boje.

| Fotokatalizator | C_{boje} (mg dm ⁻³) | C_{fot} (mg dm ⁻³) | t (min) | R_F (%) | Referenca |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------|--------------|----------------------------|
| TiO ₂ -rGrO | 10,00 | 800,00 | 120 | ~100,00 | Kusiak-Nejman i sar., 2020 |
| GrO-TiO ₂ | 5,00 | 200,00 | 240 | 99,00 | Kurniawan i sar., 2020 |
| TiO ₂ -rGrO | 10,00 | 500,00 | 240 | 93,00 | Atout i sar., 2017 |
| Grafen-TiO ₂ | 10,00 | 500,00 | 100 | 88,00 | Zhao i sar., 2012 |
| TiO ₂ -grafen | 10,00 | 10,00 | 150 | 96,00 | Yang i sar., 2016 |
| ZrO ₂ -grafen | 8,00 | 500,00 | 32 | 98,10 | Rani i sar., 2016 |
| rGrO-TiO ₂ -ZrO ₂ | 60,00 | 500,00 | 100 | 94,70 | Jayasinghe i sar., 2022 |
| ZrO ₂ -grafen | 5,00 | 200,00 | 240 | ~80,00 | Shaalan i sar., 2022 |
| ZrO ₂ -grafen | 10,00 | 200,00 | 240 | ~60,00 | Shaalan i sar., 2022 |
| ZnO-rGrO | 10,00 | 500,00 | 120 | 99,00 | Xue i Zou, 2018 |
| ZnO-GrO | 20,00 | 200,00 | 90 | 97,60 | Lin i sar., 2020 |
| GrO-ZnO | 5,00 | 400,00 | 60 | 94,05 | Munawaroh i sar., 2018 |
| ZnO-grafen | 10,00 | 500,00 | 60 | 72,10 | Moradi i sar., 2022 |

Literatura za degradaciju MP pomoću grafitnih materijala modifikovanih TiO₂, ZrO₂ i ZnO oksidima pokazuje da se visoki stepen degradacije najčešće postiže uz srednje doze fotokatalizatora i u vremenskim intervalima od 60 do 240 min. U ovom doktoratu, pri dozi fotokatalizatora od 2000,0 mg dm⁻³ (100,0 mg kompozita u 50,0 cm³ rastvora boje) i koncentraciji MP od 10,0 mg dm⁻³, GO-ZnO je postigao potpunu degradaciju boje već nakon 10 min, GO-TiO₂ nakon 15 min, a GO-ZrO₂ nakon 75 min. Čak i pri dozi od 1000,0 mg dm⁻³, GO-TiO₂ i GO-ZnO su omogućili potpunu razgradnju MP u ispitivanom intervalu. Ovi rezultati pokazuju da GO-ZnO i GO-TiO₂ kompoziti sintetisani u ovoj disertaciji za MP ostvaruju fotokatalitičku aktivnost koja je ravnopravna, a u pojedinim slučajevima i nešto efikasnija u odnosu na prikazane literaturne sisteme, prvenstveno zbog znatno kraćeg vremena potrebnog za potpunu degradaciju. Posebno je značajno što je takva efikasnost postignuta sa kompozitima u kojima grafitna faza dominira, za razliku od većeg dela literature gde je dominantna upravo oksidna fotoaktivna faza dopirana manjom količinom grafenskog materijala.

Tabela 22. Literaturno dostupni podaci za fotokatalitičku aktivnost grafitnih materijala modificovanih sa TiO₂, ZrO₂ i ZnO oksidima za razgradnju anjonskih boja.

| Fotokatalizator | Boja | C_{boje} (mg dm ⁻³) | C_{fot} (mg dm ⁻³) | t (min) | R_F (%) | Referenca |
|--|-------|--------------------------------------|-------------------------------------|-----------|--------------|----------------------------|
| Grafen-TiO ₂ | MO | 10,00 | 500,00 | 60 | 100,00 | Baldissarelli i sar., 2015 |
| rGrO-TiO ₂ -SO ₄ ²⁻ | RC120 | 50,00 | 500,00 | 50 | ~100,00 | Balu i sar., 2025 |
| GrO-TiO ₂ | KZ 25 | 40,00 | 1000,00 | 180 | 96,00 | Adly i sar., 2019 |
| TiO ₂ -grafen | MO | 20,00 | 800,00 | 60 | 75,00 | Han i sar., 2015 |
| rGrO-TiO ₂ | MO | 13,00 | 1000,00 | 60 | 68,80 | Zhang i sar., 2017 |
| ZrO ₂ -rGrO | MO | 10,00 | 400,00 | 120 | 99,00 | Amudha i Santhi, 2025 |
| ZrO ₂ -grafen | MO | 8,00 | 1500,00 | 45 | 98,00 | Rani i sar., 2014 |
| ZrO ₂ -rGrO | RP4 | - | - | 120 | 89,00 | Gurushantha i sar., 2017 |
| ZnO-GrO | MO | 10,00 | 1000,00 | 120 | 97,70 | Nguyen i sar., 2018 |
| Sn-ZnO-GrO | MO | 50,00 | 100,00 | 120 | 96,20 | Oyewo i sar., 2022 |
| GrO-ZnO | KN7 | 50,00 | 500,00 | 20 | 82,30 | Wang i sar., 2012 |

Za anjonske boje, literaturni podaci su takođe vrlo heterogeni. U Tabeli 22 sa uporednim podacima navedeni su primeri za metil oranž (MO), reaktivnu crvenu 120 (RC120), kiselu zelenu 25 (KZ25), reaktivnu plavu 4 (RP4) i kiselu narandzastu 7 (KN7), pri čemu se efikasnosti kreću od 68,80% do 100,00%, uz različite koncentracije boje, doze fotokatalizatora i vremena tretmana. TiO₂ sistemi pokazuju odlične rezultate za MO i RC120, ali i manju efikasnost za druge anjonske boje. Dakle, kao i kod sorpcije, i kod fotokatalize se vidi da vrsta anjonske boje snažno određuje uporedive performanse materijala. Rezultati predstavljeni u ovoj disertaciji potvrđuju da GO-ZrO₂ ima izraženu selektivnost prema anjonskoj boji RP 19, što je u skladu sa njegovim sorpcionim ponašanjem. Drugo, pokazuju da kompoziti sintetisani u ovoj disertaciji uspešno razgrađuju RP 19 boju, koja je zahtevniji model polutanta od brojnih anjonskih boja korišćenih u literaturi. Zbog toga direktno poređenje procenta degradacije mora biti oprezno, ali se može reći da GO-ZrO₂ iz ovog rada pokazuje veoma visok potencijal i u odnosu na najuspešnije ZrO₂-grafenske sisteme iz literature.

Međusobno poređenje literaturno dostupnih podataka za fotokatalitičke tretmane ukazuje na još jedan važan obrazac: TiO₂ i ZnO sistemi se vrlo često izdvajaju kao najbolji za MP, dok

ZrO₂ sistemi pokazuju posebno dobru aktivnost prema anjonskim bojama. Rezultati ove disertacije dosledno potvrđuju upravo tu raspodelu: GO-ZnO je najbrži i najefikasniji za MP, GO-TiO₂ mu je veoma blizak, dok je GO-ZrO₂ najbolji za degradaciju RP 19. Takva selektivnost verovatno proističe iz kombinacije sorpcionog afiniteta i fotokatalitičke aktivnosti. Drugim rečima, materijal koji bolje adsorbuje određeni tip boje obično stvara i povoljnije uslove za njenu kasniju fotokatalitičku degradaciju, jer se povećava verovatnoća kontakta molekula boje sa fotoaktivnim centrima na površini kompozita. U tom smislu, ovaj doktorat ne samo da potvrđuje literaturne trendove, već ih dodatno sistematizuje na istom grafitnom nosaču i za isti skup eksperimentalnih uslova. Dodatnu potporu dobijenim rezultatima daje i kinetička analiza. U ovoj disertaciji je pokazano da fotokatalitička razgradnja MP i RP 19 u najvećem broju slučajeva prati kinetiku pseudo-prvog reda, dok pseudo-drugi red daje dobro slaganje samo u pojedinim sistemima i opsezima koncentracija, posebno kod GO-ZrO₂. To ukazuje da je brzina procesa dominantno određena trenutnom koncentracijom boje i dostupnošću aktivnih mesta, ali da kod pojedinih sistema značajnu ulogu imaju i površinske interakcije. Ovakav nalaz je u skladu sa rezultatima selektivnosti dobijenim za sorpciju i fotokatalizu, naročito kod GO-ZrO₂ i RP 19, gde je veza između površinske afinitetnosti i efikasnosti razgradnje najizraženija.

Može se zaključiti da poređenje sa ograničenim literaturno dostupnim podacima pokazuje da sintetisani kompoziti predstavljeni u ovoj disertaciji, iako nisu projektovani kao oksidno-dominantni fotokatalizatori, ostvaruju veoma visoku fotokatalitičku efikasnost. Posebno se izdvajaju GO-ZnO za degradaciju MP i GO-ZrO₂ za degradaciju RP 19. U odnosu na literaturu, glavna razlika nije samo u dobijenim procentima degradacije, već i u samom konceptu materijala: većina objavljenih sistema polazi od metalnog oksida kao glavne faze uz dodatak grafena ili grafen-oksida, dok je u ovoj disertaciji razvijen suprotan pristup, u kome je grafitna faza dominantna, a oksidna prisutna kao dopant u približno 20,00 mas. %. Uprkos tome, postignute su vrlo visoke efikasnosti, što potvrđuje da se i grafitno-dominantni kompoziti mogu uspešno dizajnirati kao funkcionalni, ekonomični i ekološki prihvatljivi fotokatalizatori za tretman prečišćavanja otpadnih voda.

Zaključak

5 Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije izvršena je sinteza materijala na bazi grafita i njegovih derivata (grafena i grafit-oksida), kao i njihovih kompozita modifikovanih oksidima titanijuma, cirkonijuma i cinka, sa ciljem dobijanja efikasnih sorbenata i fotokatalizatora za uklanjanje tekstilnih boja iz vodenih rastvora. Osnovni grafitni materijal sintetisan je modifikovanom Hamers-Ofeman-ovom metodom, pri čemu je kao polazna sirovina korišćen grafitni prah iz otpadnog toka industrijske proizvodnje, dok je modifikacija izvedena modifikovanom sol-gel metodom praćenom refluks tretmanom uz upotrebu odgovarajućih prekursora za dobijanje GO-TiO₂, GO-ZrO₂ i GO-ZnO kompozita. Karakterizacija dobijenih materijala izvršena je primenom više instrumentalnih i hemijskih metoda, a njihova primena je ispitana u procesima sorpcionog uklanjanja i fotokatalitičke degradacije katjonske boje metilen plavo i anjonske boje reaktivna plava 19.

Na osnovu dobijenih rezultata i njihove kompletne analize mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Razvijeni su postupci sinteze za dobijanje kompozitnih sorbenata i fotokatalizatora na bazi grafita i njegovih derivata (grafena i grafit-oksida), modifikovanih titan(IV)-oksidom, cirkonijum(IV)-oksidom i cink-oksidom, pri čemu je kao polazna sirovina korišćen otpadni grafitni prah, što dodatno doprinosi ekonomičnosti i održivosti razvijenih materijala;
- Osnovni grafitni materijal je uspešno sintetisan modifikovanom Hamers-Ofeman-ovom metodom, dok je njegova modifikacija TiO₂, ZrO₂ i ZnO oksidima uspešno izvedena modifikovanom sol-gel metodom, pri čemu su dobijeni kompoziti pokazali poboljšana funkcionalna svojstva u odnosu na nemodifikovani materijal;
- SEM analiza je pokazala da sintetisani grafitni materijal poseduje slojevit i delimično eksfoliranu strukturu, dok su kod kompozita uočene oksidne faze ravnomerno raspoređene na površini grafitnih agregata, bez narušavanja osnovne eksfolirane strukture, čime je omogućen pristup aktivnim centrima i povoljna interakcija sa molekulima boja;
- XRD analiza je pokazala mali stepen kristaliteta svih sintetisanih materijala. Kod nemodifikovanog uzorka potvrđeno je prisustvo i grafitnih i grafit-oksidnih ravni, što

ukazuje na nepotpunu oksidaciju grafita, dok kod modifikovanih kompozita nisu uočene jasno izražene refleksije metalnih oksida, usled njihovog niskog sadržaja i odsustva termičkog tretmana potrebnog za formiranje kristalne faze;

- Teksturalna analiza je pokazala da modifikacija grafitnog materijala metalnim oksidima značajno poboljšava razvijenost površine. Specifična površina čistog GO materijala iznosila je $6,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, dok je nakon modifikacije porasla na $45,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za GO-TiO₂, $51,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za GO-ZrO₂ i $45,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ za GO-ZnO, uz istovremeno povećanje ukupne zapremine pora i smanjenje srednjeg prečnika pora, što ukazuje na formiranje razvijenije mezoporne strukture pogodne za sorpcione i fotokatalitičke procese;
- FTIR analizom potvrđeno je prisustvo karakterističnih funkcionalnih grupa grafitnog materijala, kao i interakcija između grafitne osnove i oksidnih faza. Kod modifikovanih kompozita uočene su trake koje ukazuju na formiranje Ti–O, Ti–O–C, Zr–O, Zr–O–C, Zn–O i Zn–O–C veza, što potvrđuje uspešnu hemijsku modifikaciju osnovnog materijala;
- Acido-bazna analiza je pokazala da modifikacija čistog GO materijala metalnim oksidima dovodi do povećanja pH vrednosti suspenzije i promene pHPZC vrednosti. Vrednosti pHPZC iznosile su 2,10 za GO, 4,33 za GO-TiO₂, 3,32 za GO-ZrO₂ i 3,19 za GO-ZnO, što ukazuje da modifikovani kompoziti poseduju izmenjena površinska svojstva i različit afinitet prema katjonskim i anjonskim bojama;
- Ispitivanjem sorpcione primene sintetisanih kompozita utvrđeno je da efikasnost uklanjanja boja zavisi i od vrste dopanta i od prirode boje. GO-ZnO se pokazao kao najefikasniji sorbent za uklanjanje katjonske boje MP, dok je GO-ZrO₂ pokazao najveću efikasnost za uklanjanje anjonske boje RP 19. Nakon 6 h sorpcionog tretmana, najveća efikasnost uklanjanja MP boje postignuta je primenom GO-ZnO kompozita i iznosila je 39,00%, dok su GO-ZrO₂ i GO-TiO₂ pokazali nižu efikasnost od 28,81% i 7,64%, respektivno. Za RP 19 boju najefikasniji je bio GO-ZrO₂ sa 52,12% uklanjanja, dok su GO-ZnO i GO-TiO₂ pokazali znatno niže vrednosti od 8,39% i 5,86%, respektivno;
- Rezultati ravnotežnih modela pokazali su da Lengmirova izoterma najbolje opisuje sorpciju MP boje, pri čemu je najveći maksimalni sorpcioni kapacitet dobijen za GO-ZnO kompozit i iznosio je $35,84 \text{ mg g}^{-1}$, što ukazuje na dominantnu monoslojnu adsorpciju na relativno homogenoj površini. Za RP 19 boju najveći sorpcioni kapacitet dobijen je za

GO-ZrO₂ kompozit i iznosio je 5,21 mg g⁻¹. Sorpcija ove boje pokazala je manje slaganje sa Lengmirovim modelom i izraženiju heterogenost procesa, što se može dovesti u vezu sa većim dimenzijama i složenijom strukturom anjonskog molekula RP 19. Na osnovu rezultata sorpcionih izoterma može se zaključiti da sintetisani kompoziti pokazuju znatno veći afinitet prema MP boji nego prema RP 19, što je potvrđeno znatno većim vrednostima q_{max} parametara za katjonsku boju kod svih ispitivanih kompozita;

- Ispitivanjem fotokatalitičke primene sintetisanih kompozita utvrđeno je da su svi materijali pokazali visoku aktivnost u UV-fotokatalitičkoj razgradnji ispitivanih boja, pri čemu efikasnost procesa zavisi od vrste oksidnog dopanta, početne koncentracije boje i doze fotokatalizatora. Kao najbrži i najefikasniji fotokatalizator za razgradnju MP boje izdvojio se GO-ZnO kompozit, koji je pri dozi od 100,0 mg doveo do potpune razgradnje boje već nakon 10 min. GO-TiO₂ je takođe pokazao veoma visoku efikasnost i omogućio potpunu razgradnju MP nakon 15 min, dok je GO-ZrO₂ dostigao 100,00% razgradnje nakon 75 min. U slučaju fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje, najefikasniji kompozit bio je GO-ZrO₂, koji je pri dozama od 20,0, 50,0 i 100,0 mg omogućio potpunu razgradnju boje, dok su GO-TiO₂ i GO-ZrO₂ pri dozi od 100,0 mg postigli 100,00% razgradnje nakon 60 min. GO-ZnO je i u ovom slučaju pokazao značajnu efikasnost, ali nije doveo do potpune razgradnje RP 19 ni nakon 120 min;
- Kinetička analiza fotokatalitičkih procesa pokazala je da se razgradnja MP boje na GO-TiO₂ kompozitu bolje opisuje modelom pseudo-prvog reda, što ukazuje da brzina procesa dominantno zavisi od koncentracije boje u rastvoru i dostupnosti aktivnih centara na površini fotokatalizatora. Ispitivanjem kinetike fotokatalitičke razgradnje boje RP 19 utvrđeno je da se proces u najvećem broju slučajeva može opisati kinetikom pseudo-prvog reda, dok pseudo-drugi red pokazuje zadovoljavajuće slaganje samo kod pojedinih kompozita i u određenim opsezima koncentracija, što ukazuje na složenost procesa i značajan uticaj više istovremenih faktora na brzinu razgradnje. Na osnovu dobijenih slaganja sa kinetičkim modelima, kao i složenosti sastava i strukture sintetisanih kompozita, ne može se precizno definisati jedinstven mehanizam fotokatalize, već se može zaključiti da u procesu učestvuje više međusobno povezanih faktora.

Na osnovu svih predstavljenih rezultata u ovoj doktorskoj disertaciji može se zaključiti da sintetisani kompoziti na bazi grafita i njegovih derivata, modifikovani TiO_2 , ZrO_2 i ZnO oksidima, predstavljaju perspektivne materijale za sorpciono uklanjanje i fotokatalitičku razgradnju tekstilnih boja iz vodenih rastvora. Razvijeni postupci sinteze su relativno jednostavni, zasnovani na dostupnim i jeftinim prekursorima, a dodatna prednost ogleda se u korišćenju otpadne grafitne sirovine kao polaznog materijala. Dobijeni rezultati potvrđuju da se izborom odgovarajućeg metalnog oksida može usmeravati funkcionalnost kompozita prema efikasnijem uklanjanju katjonskih ili anjonskih polutanata. Značajna fotokatalitička aktivnost, poboljšana teksturalna i površinska svojstva, kao i mogućnost primene u tretmanu organskih polutanata ukazuju da ovi materijali imaju potencijal za dalju primenu u procesima prečišćavanja voda.

Summary

6 Summary

Within the scope of this doctoral dissertation, graphite-based materials and their derivatives (graphene and graphite oxide), as well as their composites modified with titanium, zirconium, and zinc oxides, were synthesized with the aim of obtaining efficient sorbents and photocatalysts for the removal of textile dyes from aqueous solutions. The base graphite material was synthesized using a modified Hummers-Offeman method, with graphite powder originating from the waste stream of industrial production used as the starting raw material. The modification was carried out by a modified sol-gel method followed by reflux treatment, employing appropriate precursors to obtain GO-TiO₂, GO-ZrO₂, and GO-ZnO composites. The obtained materials were characterized using a range of instrumental and chemical methods, and their applicability was evaluated in the processes of sorptive removal and photocatalytic degradation of the cationic dye Methylene Blue and the anionic dye Reactive Blue 19.

Based on the obtained results and their comprehensive analysis, the following conclusions can be drawn.

- Synthesis methods were developed for the preparation of composite sorbents and photocatalysts based on graphite and its derivatives (graphene and graphite oxide), modified with titanium(IV) oxide, zirconium(IV) oxide, and zinc oxide. Waste graphite powder was used as the starting raw material, which further contributes to the cost-effectiveness and sustainability of the developed materials;
- The base graphite material was successfully synthesized by a modified Hummers-Offeman method, while its modification with TiO₂, ZrO₂, and ZnO oxides was successfully carried out by a modified sol-gel method. The obtained composites exhibited improved functional properties compared with the unmodified material;
- SEM analysis showed that the synthesized graphite material possesses a layered and partially exfoliated structure, whereas in the composites the oxide phases were observed to be uniformly distributed over the surface of the graphite aggregates without disrupting the basic exfoliated structure, thus enabling access to active sites and favorable interaction with dye molecules;

- XRD analysis indicated a low degree of crystallinity for all synthesized materials. In the unmodified sample, the presence of both graphite and graphite oxide planes was confirmed, suggesting incomplete oxidation of graphite, while in the modified composites no clearly expressed reflections of the metal oxides were observed due to their low content and the absence of the thermal treatment required for the formation of a crystalline phase;
- Textural analysis showed that modification of the graphite material with metal oxides significantly improved surface development. The specific surface area of pure GO was $6.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, while after modification it increased to $45.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for GO-TiO₂, $51.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for GO-ZrO₂, and $45.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for GO-ZnO. This was accompanied by an increase in total pore volume and a decrease in average pore diameter, indicating the formation of a more developed mesoporous structure suitable for sorption and photocatalytic processes;
- FTIR analysis confirmed the presence of characteristic functional groups of the graphite material, as well as interactions between the graphite matrix and the oxide phases. In the modified composites, bands corresponding to the formation of Ti–O, Ti–O–C, Zr–O, Zr–O–C, Zn–O, and Zn–O–C bonds were observed, confirming the successful chemical modification of the base material;
- Acid-base analysis showed that modification of pure GO with metal oxides led to an increase in suspension pH and changes in pH_{PZC} values. The pH_{PZC} values were 2.10 for GO, 4.33 for GO-TiO₂, 3.32 for GO-ZrO₂, and 3.19 for GO-ZnO, indicating that the modified composites possess altered surface properties and different affinities toward cationic and anionic dyes;
- Evaluation of the sorption performance of the synthesized composites showed that dye removal efficiency depends both on the type of dopant and on the nature of the dye. GO-ZnO proved to be the most efficient sorbent for the removal of the cationic dye MB, whereas GO-ZrO₂ showed the highest efficiency for the removal of the anionic dye RB 19. After 6 h of sorption treatment, the highest removal efficiency for MB was achieved with the GO-ZnO composite and amounted to 39.00 %, whereas GO-ZrO₂ and GO-TiO₂ exhibited lower efficiencies of 28.81 % and 7.64 %, respectively. For RB 19, GO-ZrO₂ was the most efficient, with 52.12 % removal, while GO-ZnO and GO-TiO₂ showed substantially lower values of 8.39 % and 5.86 %, respectively;

- The equilibrium modeling results showed that the Langmuir isotherm best describes the sorption of MB, with the highest maximum sorption capacity obtained for the GO-ZnO composite, amounting to 35.84 mg g^{-1} , indicating dominant monolayer adsorption on a relatively homogeneous surface. For RB 19, the highest sorption capacity was obtained for the GO-ZrO₂ composite and amounted to 5.21 mg g^{-1} . Sorption of this dye showed lower agreement with the Langmuir model and greater process heterogeneity, which may be associated with the larger dimensions and more complex structure of the anionic RB 19 molecule. Based on the sorption isotherm results, it may be concluded that the synthesized composites exhibit a significantly higher affinity toward MB than toward RB 19, as confirmed by the substantially higher q_{max} values for the cationic dye in all examined composites;
- Investigation of the photocatalytic performance of the synthesized composites showed that all materials exhibited high activity in the UV-photocatalytic degradation of the examined dyes, with process efficiency depending on the type of oxide dopant, the initial dye concentration, and the photocatalyst dose. The GO-ZnO composite stood out as the fastest and most efficient photocatalyst for MB degradation, achieving complete dye degradation after only 10 min at a dose of 100.0 mg. GO-TiO₂ also showed very high efficiency and enabled complete degradation of MB after 15 min, whereas GO-ZrO₂ reached 100.00 % degradation after 75 min. In the case of photocatalytic degradation of RB 19, the most efficient composite was GO-ZrO₂, which enabled complete dye degradation at doses of 20.0, 50.0, and 100.0 mg, while GO-TiO₂ and GO-ZrO₂ at a dose of 100.0 mg achieved 100.00 % degradation after 60 min. GO-ZnO also showed significant efficiency in this case, but did not lead to complete degradation of RB 19 even after 120 min;
- Kinetic analysis of the photocatalytic processes showed that the degradation of MB on the GO-TiO₂ composite is better described by the pseudo-first-order model, indicating that the process rate predominantly depends on dye concentration in solution and the availability of active sites on the photocatalyst surface. Investigation of the kinetics of photocatalytic degradation of RB 19 showed that the process can, in most cases, be described by pseudo-first-order kinetics, whereas the pseudo-second-order model showed satisfactory agreement only for certain composites and within specific concentration

ranges, indicating the complexity of the process and the significant influence of multiple simultaneous factors on the degradation rate. Based on the obtained fits to the kinetic models, as well as the complexity of the composition and structure of the synthesized composites, a single photocatalytic mechanism cannot be precisely defined; rather, it can be concluded that multiple interrelated factors participate in the process.

Based on all the results presented in this doctoral dissertation, it can be concluded that the synthesized composites based on graphite and its derivatives, modified with TiO_2 , ZrO_2 , and ZnO , represent promising materials for the sorptive removal and photocatalytic degradation of textile dyes from aqueous solutions. The developed synthesis procedures are relatively simple and based on available and inexpensive precursors, while an additional advantage lies in the use of waste graphite raw material as the starting material. The obtained results confirm that the functionality of the composites can be directed toward more efficient removal of cationic or anionic pollutants through the selection of an appropriate metal oxide. Significant photocatalytic activity, improved textural and surface properties, as well as the potential for application in the treatment of organic pollutants, indicate that these materials have considerable promise for further application in water purification processes.

Prilog

7 Prilog

Spisak priloga.

Slika P1. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P2. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 20,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P3. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 50,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P4. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 100,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P5. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P6. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 20,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P7. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 50,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P8. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 100,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P9. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P10. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P11. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P12. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P13. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P14. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P15. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P16. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P17. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P18. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P19. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P20. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P21. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P22. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P23. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P24. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P25. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 10 mg dm^{-3} upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P26. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 20 mg dm^{-3} upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P27. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 50 mg dm^{-3} upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P28. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 100 mg dm^{-3} upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P29. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 10 mg dm^{-3} upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P30. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 20 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P31. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 50 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P32. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 100 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P33. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 10 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P34. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 20 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P35. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 50 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P36. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 100 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P37. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije 1,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P38. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije 2,5 mg dm⁻³ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P39. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije 5,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.

Slika P40. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P41. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P42. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P43. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P44. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P45. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P46. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P47. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Slika P48. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Tabela 1P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje početne koncentracije $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ u procentima primenom sintetisanih kompozita.

Tabela 2P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ u procentima primenom sintetisanih kompozita.

Tabela 3P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-TiO₂ kompozita.

Tabela 4P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-ZrO₂ kompozita.

Tabela 5P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-ZnO kompozita.

Tabela 6P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-TiO₂ kompozita.

Tabela 7P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-ZrO₂ kompozita.

Tabela 8P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-ZnO kompozita.

Tabela 9P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ u procentima primenom različitih doza GO-TiO₂ kompozita.

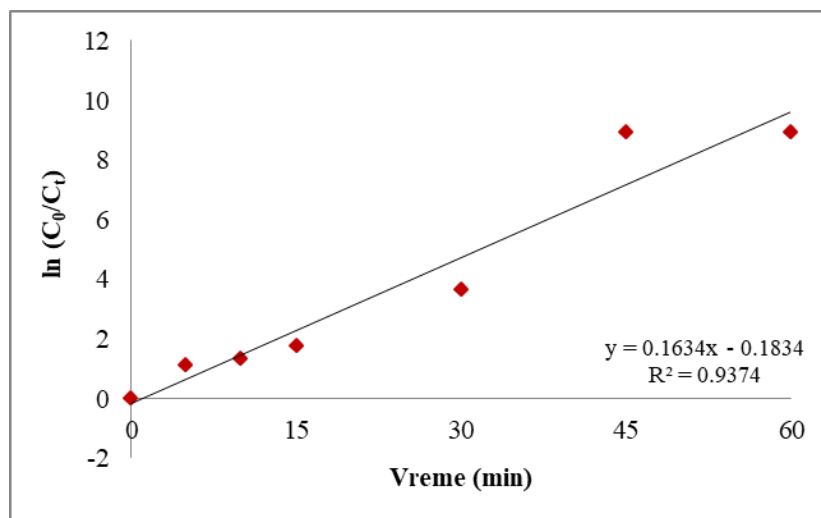
Tabela 10P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ u procentima primenom različitih doza GO-ZrO₂ kompozita.

Tabela 11P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ u procentima primenom različitih doza GO-ZnO kompozita.

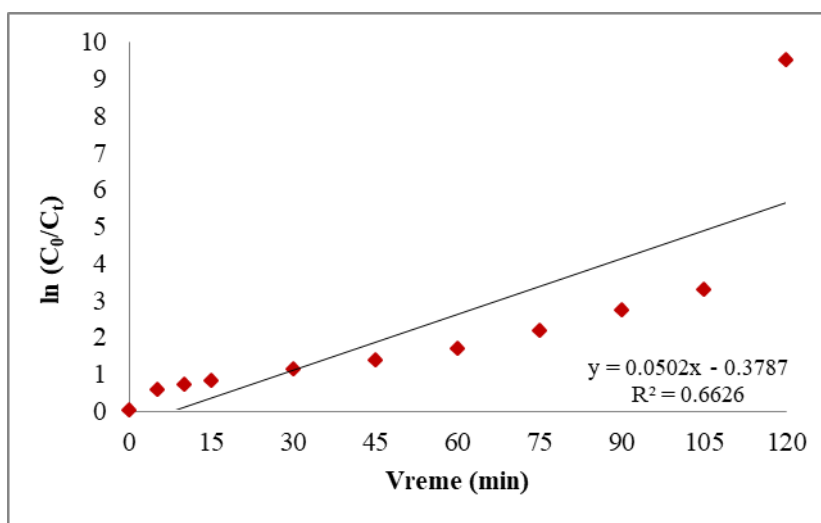
Tabela 12P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje početne koncentracije 1,0 mg dm⁻³ u procentima primenom različitih doza GO-TiO₂ kompozita.

Tabela 13P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje početne koncentracije 1,0 mg dm⁻³ u procentima primenom različitih doza GO-ZrO₂ kompozita.

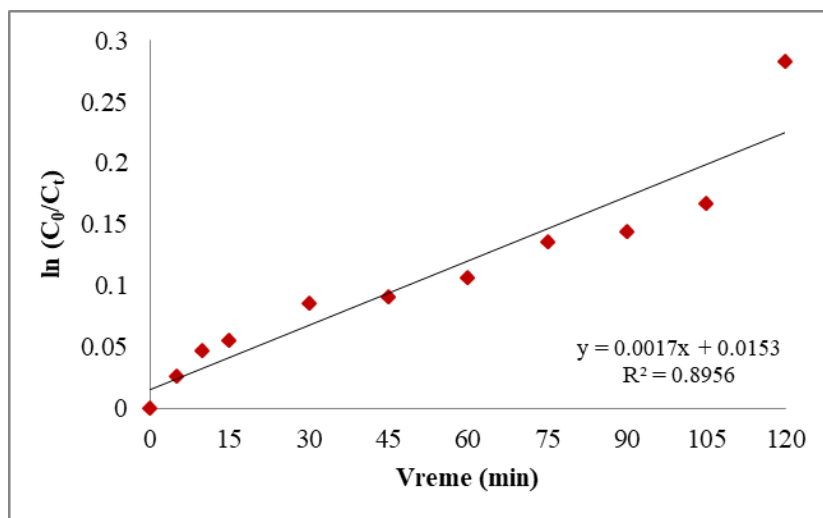
Tabela 14P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje početne koncentracije 1,0 mg dm⁻³ u procentima primenom različitih doza GO-ZnO kompozita.



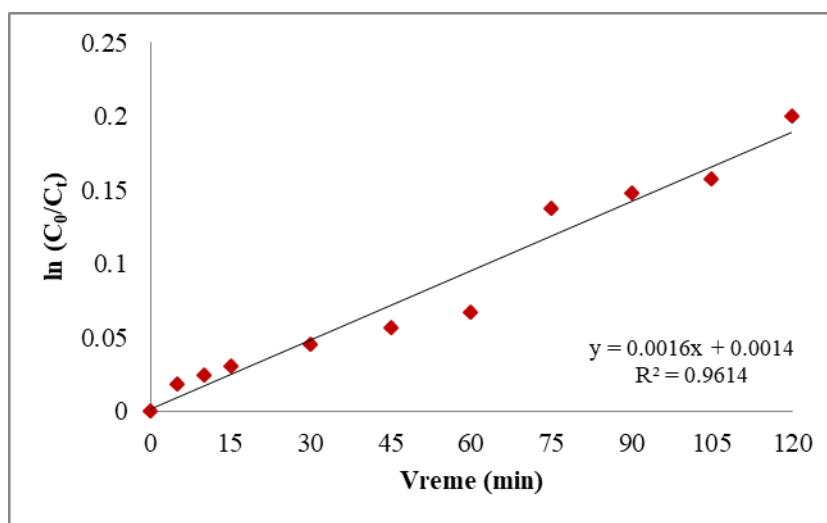
Slika P1. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.



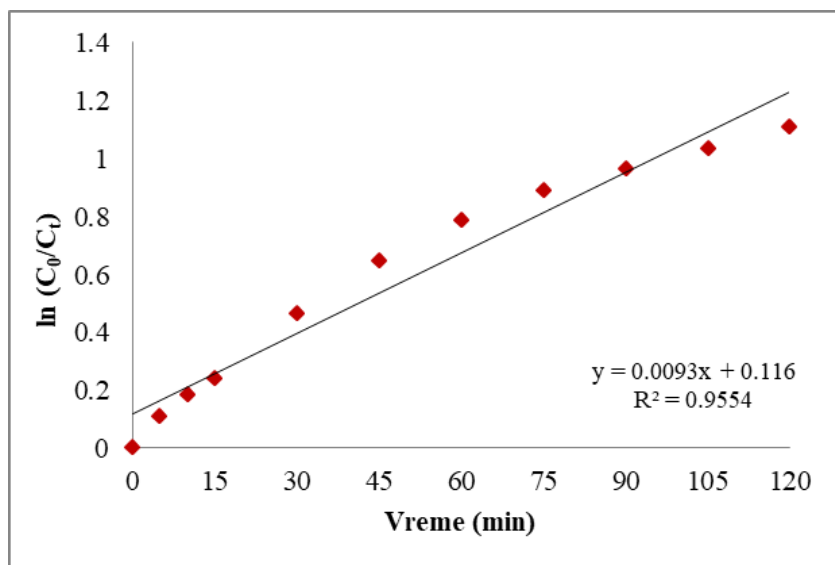
Slika P2. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 20,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.



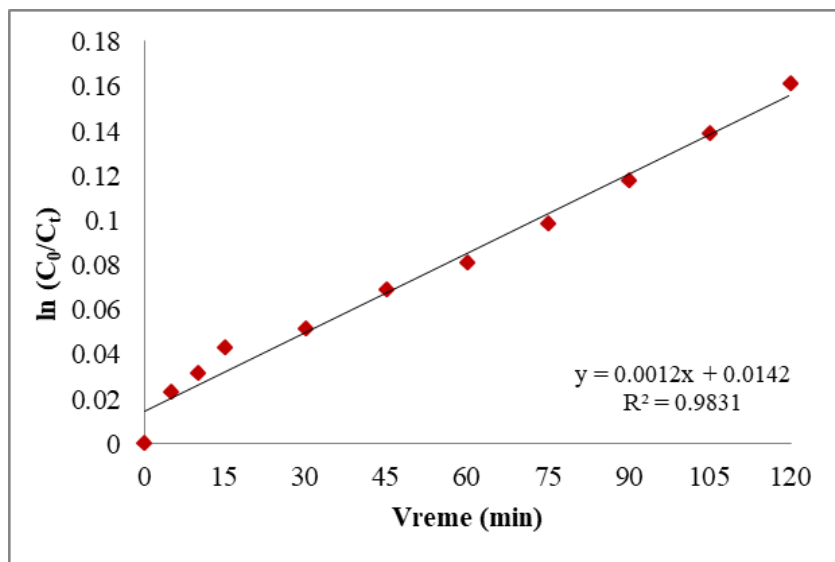
Slika P3. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



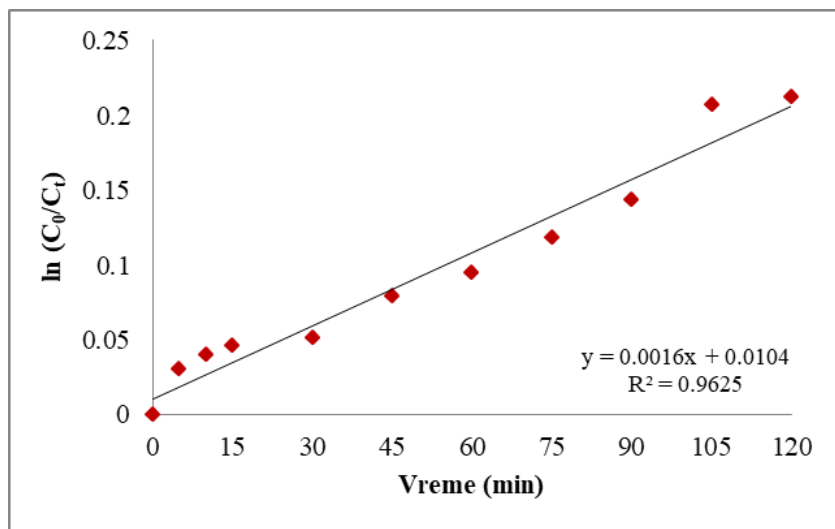
Slika P4. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



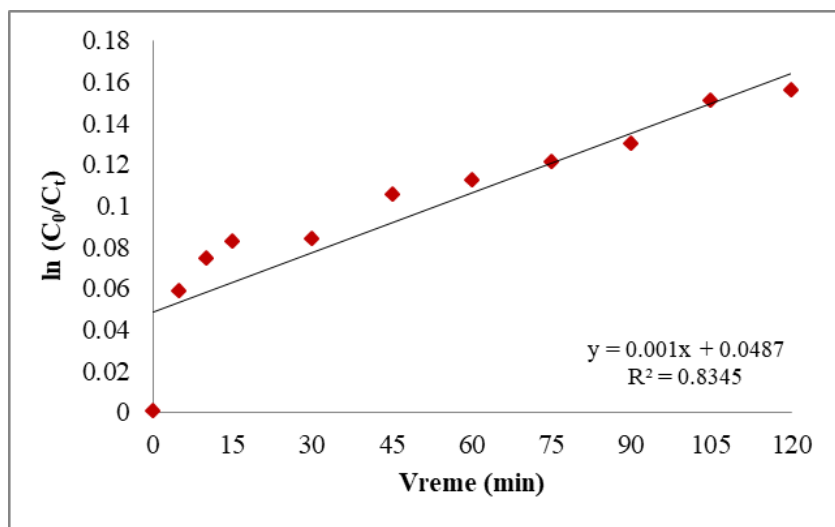
Slika P5. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.



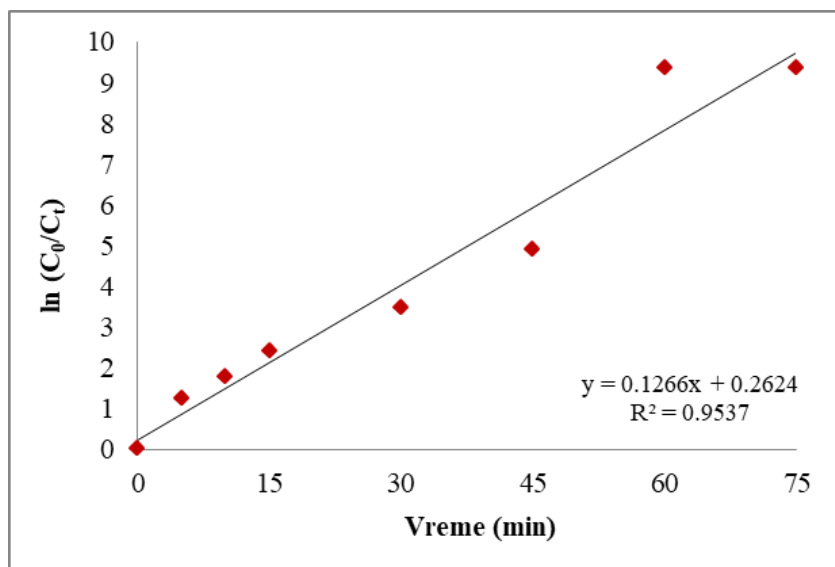
Slika P6. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije 20,0 mg dm⁻³ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta 50,0 ± 0,5 mg; brzina mešanja 200 o min⁻¹.



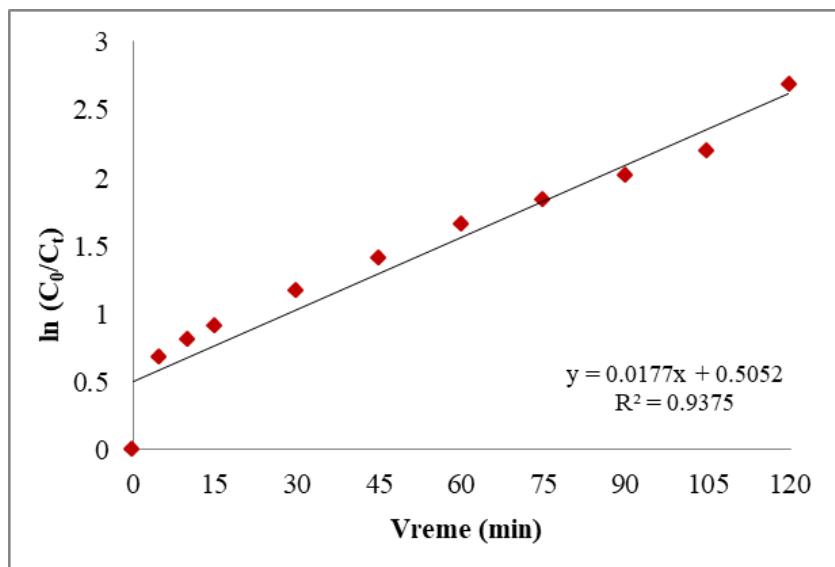
Slika P7. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



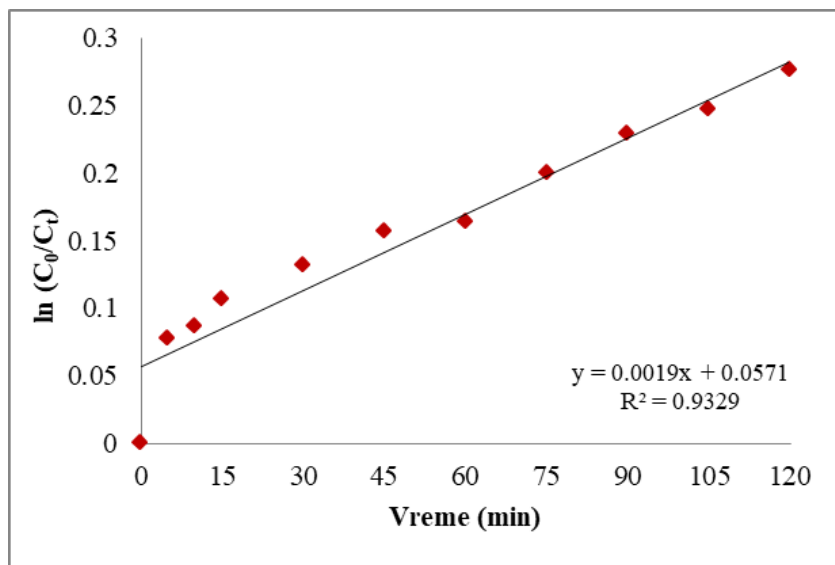
Slika P8. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



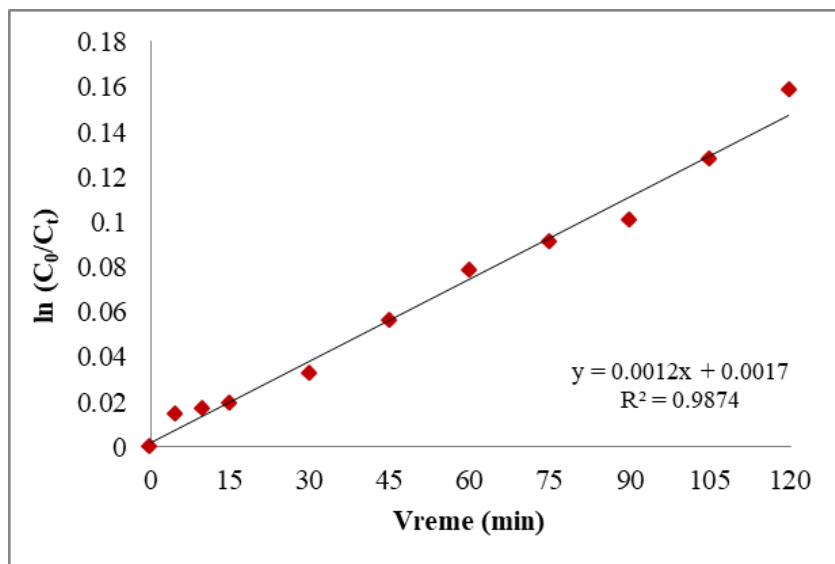
Slika P9. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



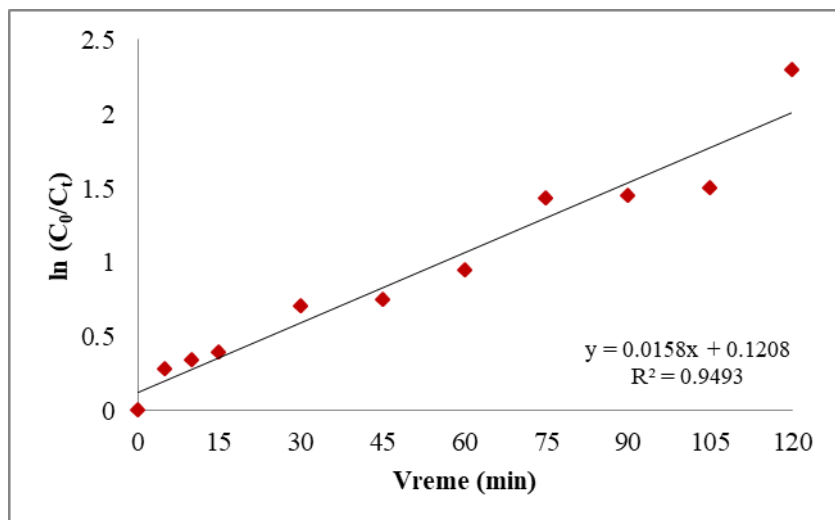
Slika P10. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



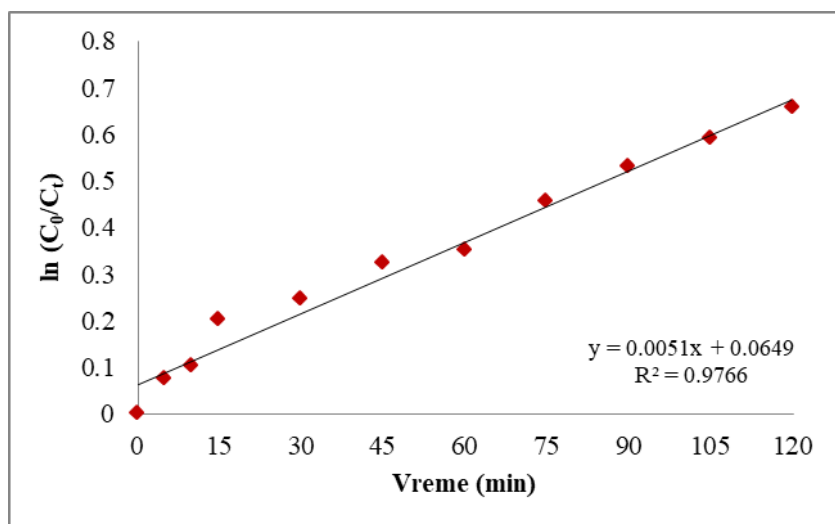
Slika P11. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



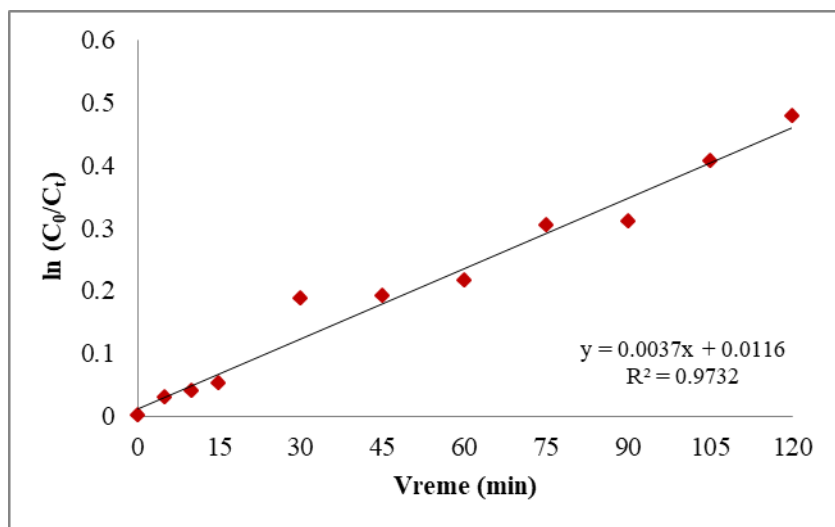
Slika P12. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



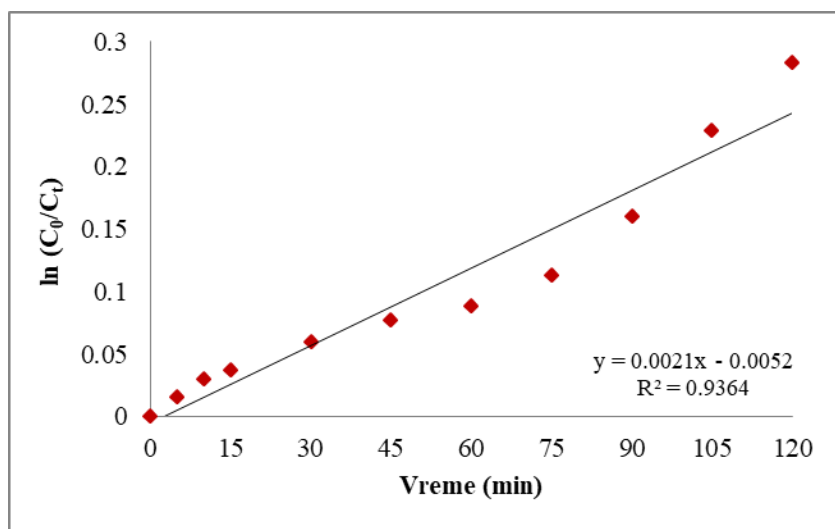
Slika P13. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



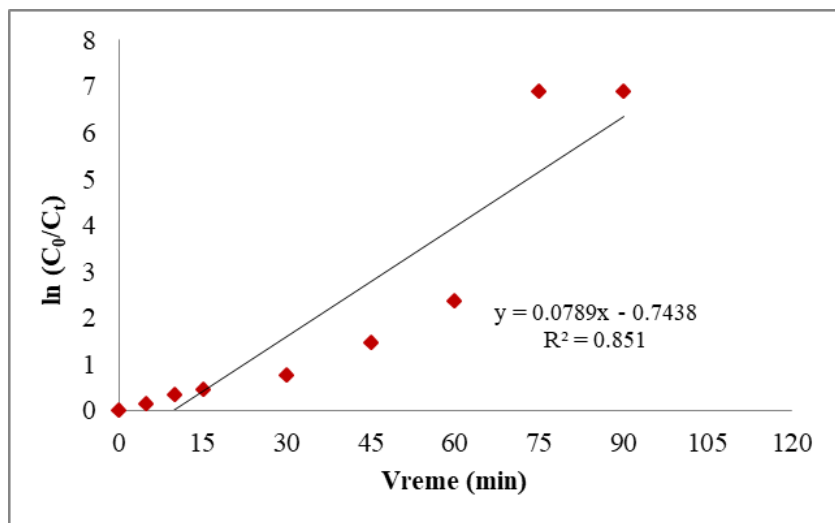
Slika P14. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



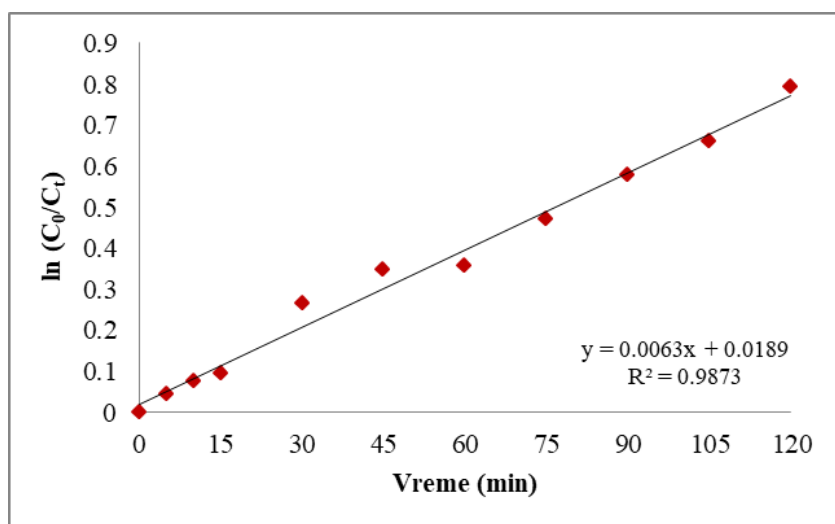
Slika P15. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



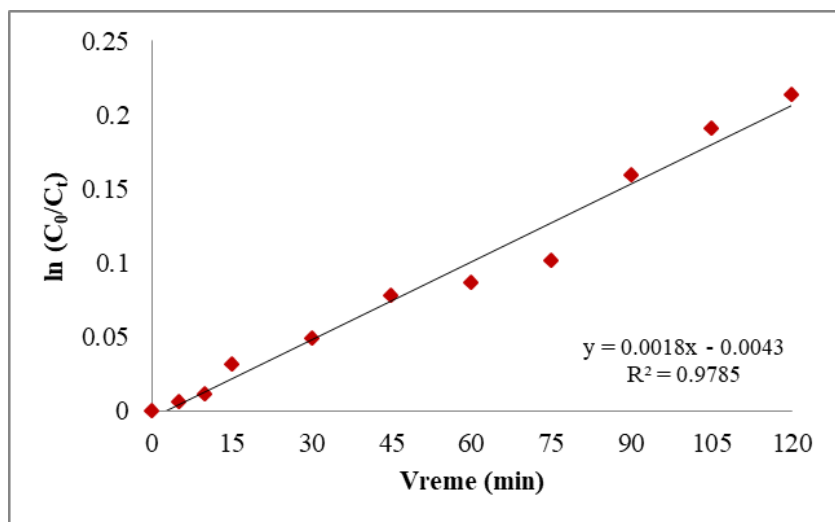
Slika P16. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



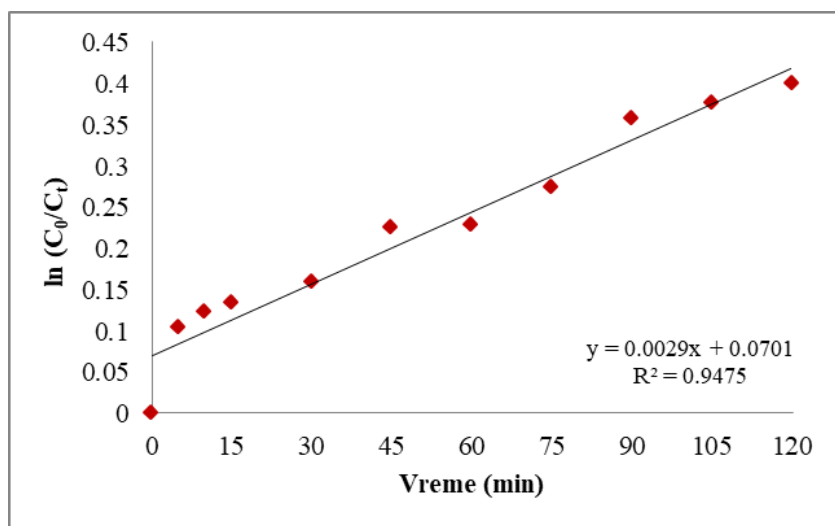
Slika P17. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



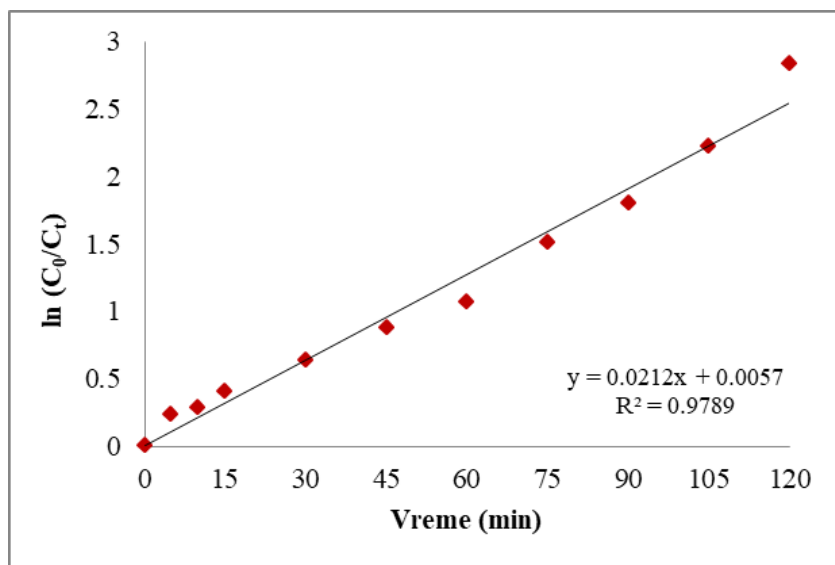
Slika P18. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



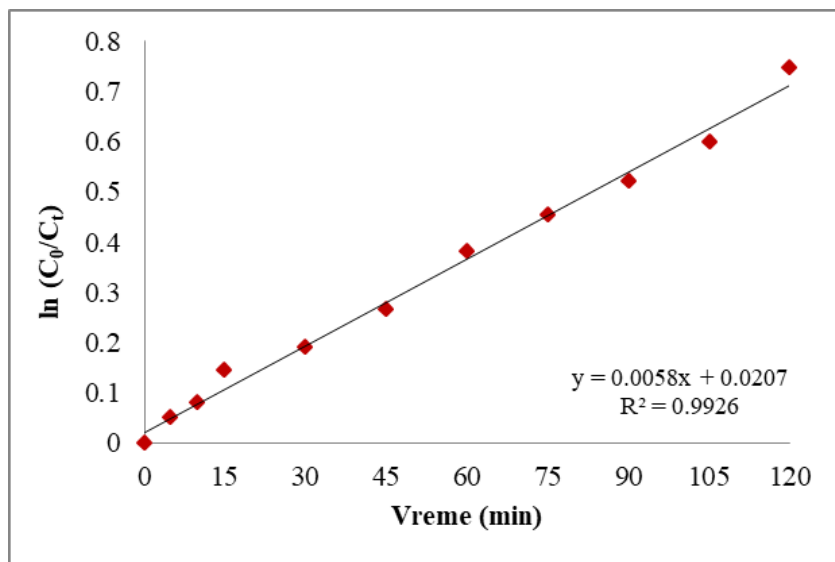
Slika P19. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



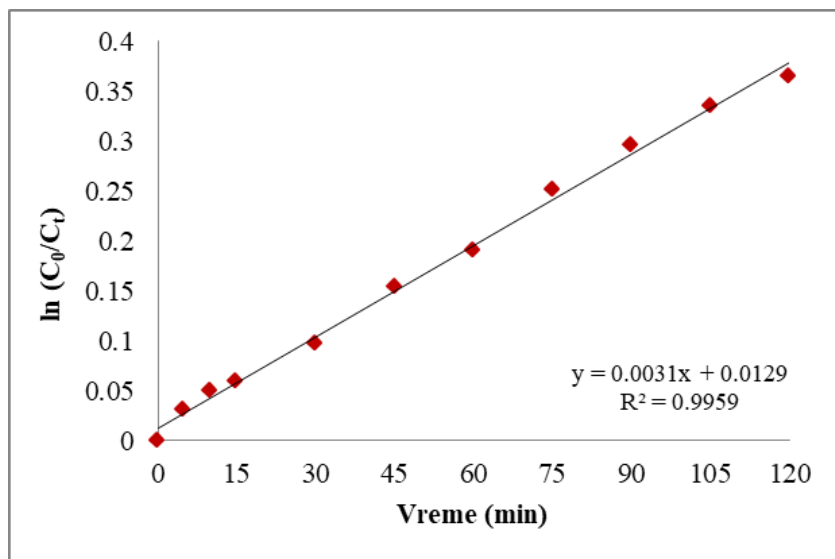
Slika P20. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



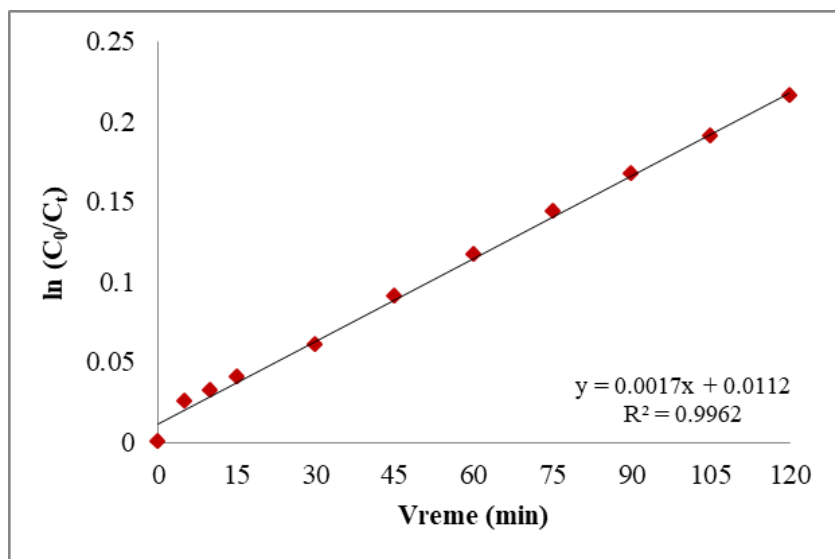
Slika P21. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



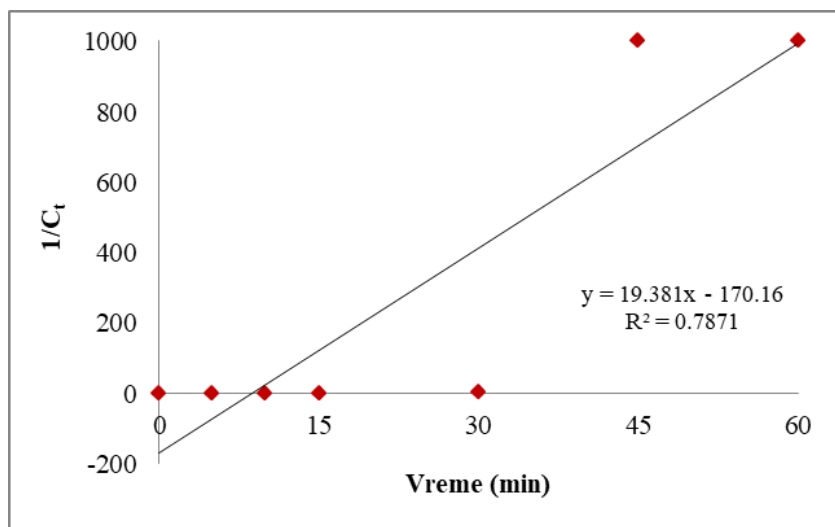
Slika P22. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



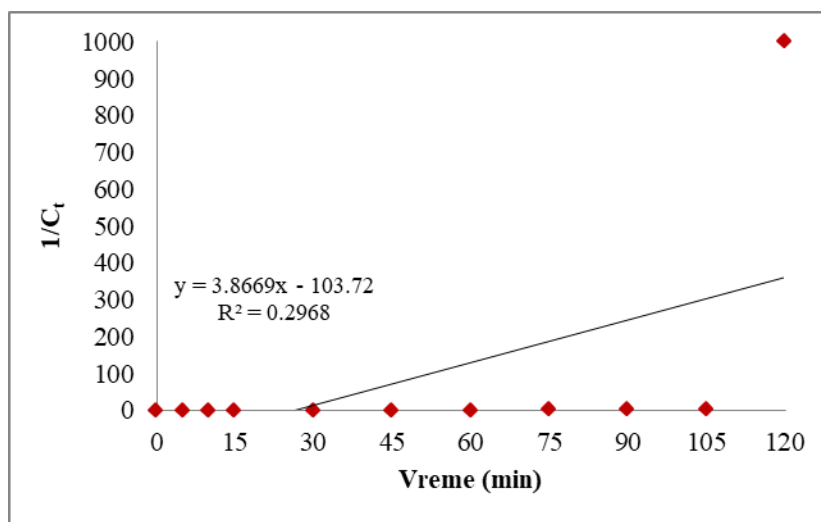
Slika P23. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



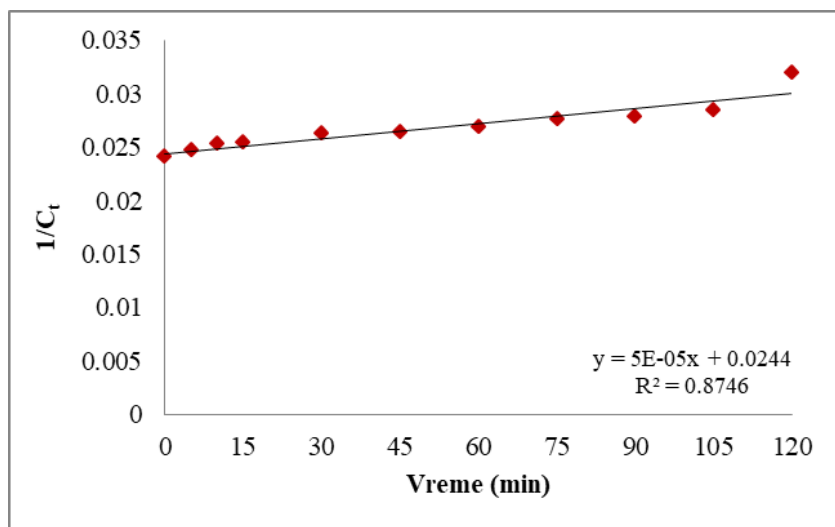
Slika P24. Kinetika modela pseudo-prvog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



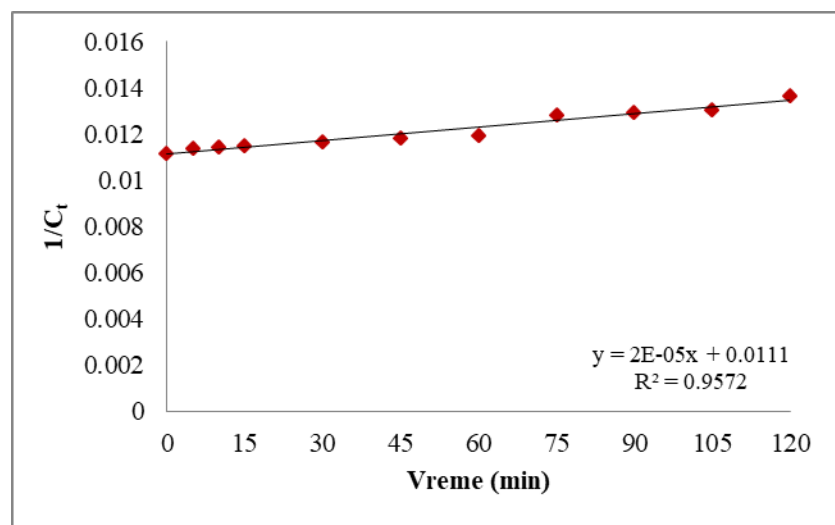
Slika P25. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



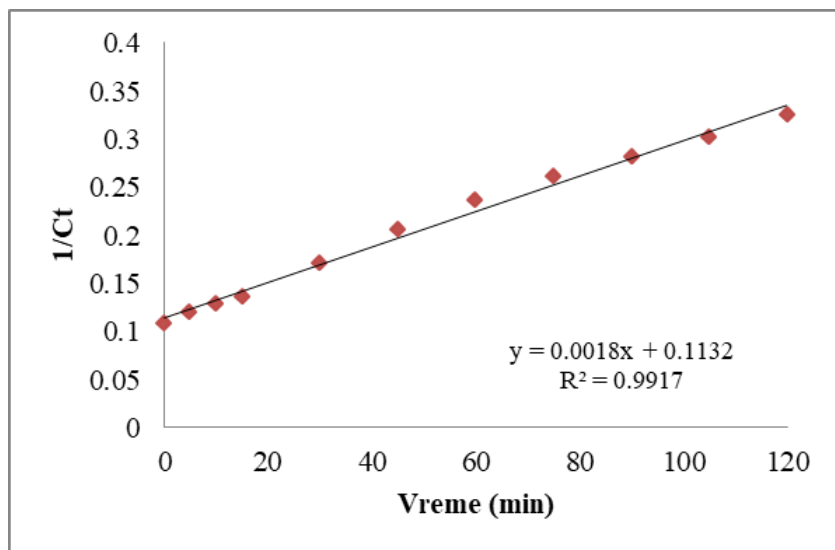
Slika P26. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



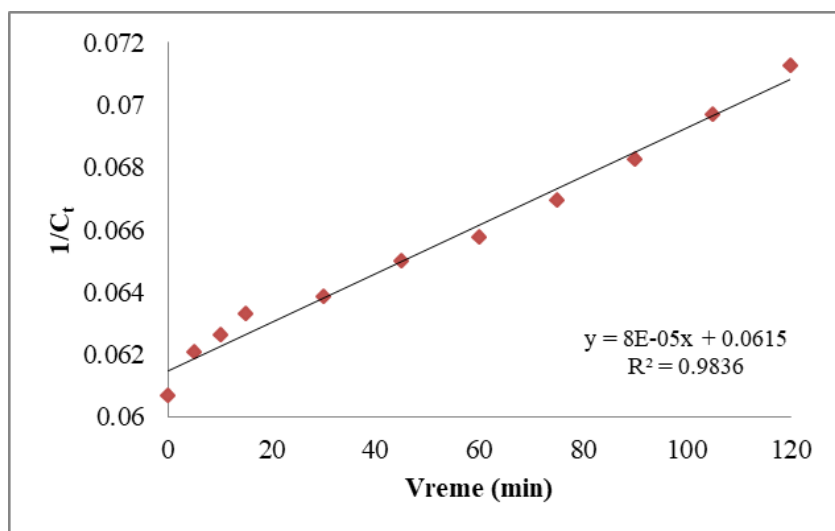
Slika P27. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



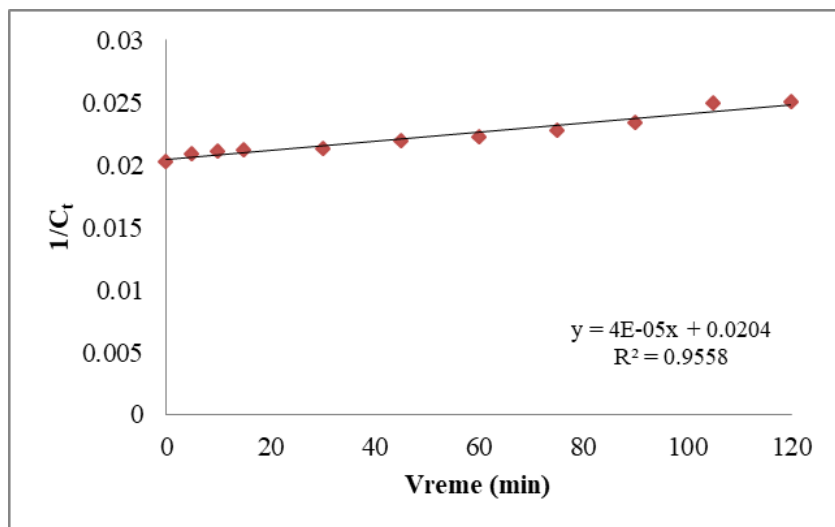
Slika P28. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



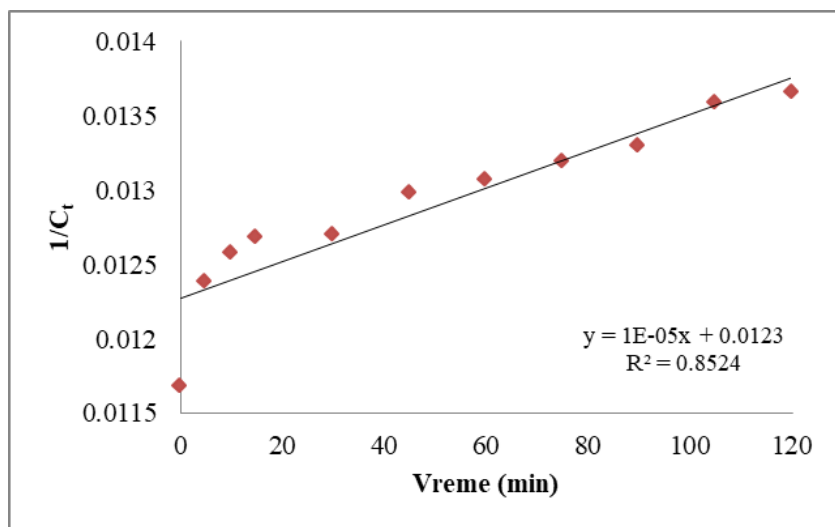
Slika P29. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



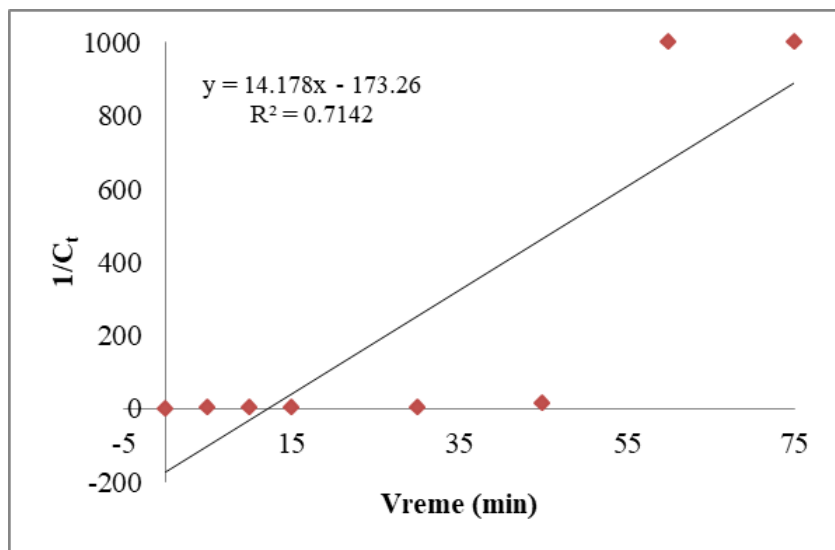
Slika P30. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



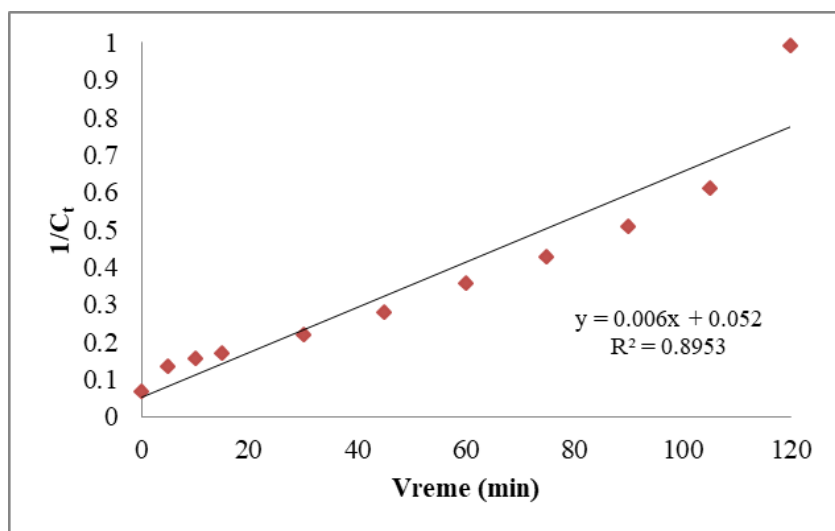
Slika P31. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



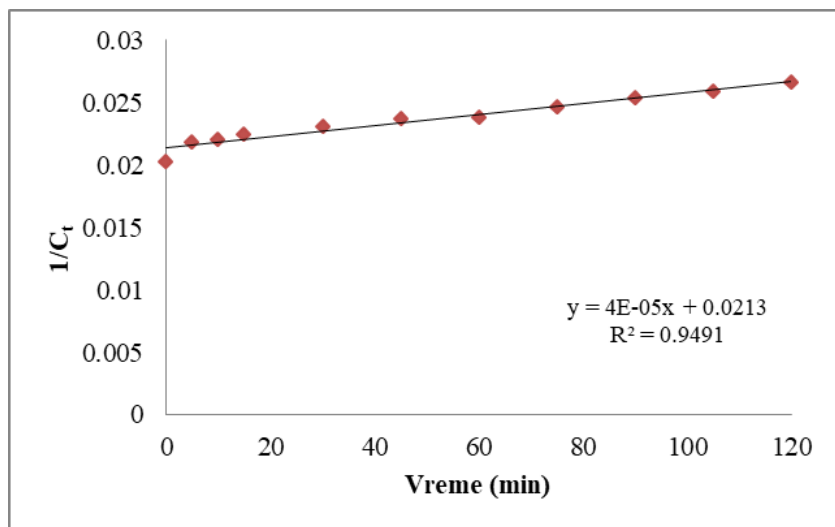
Slika P32. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



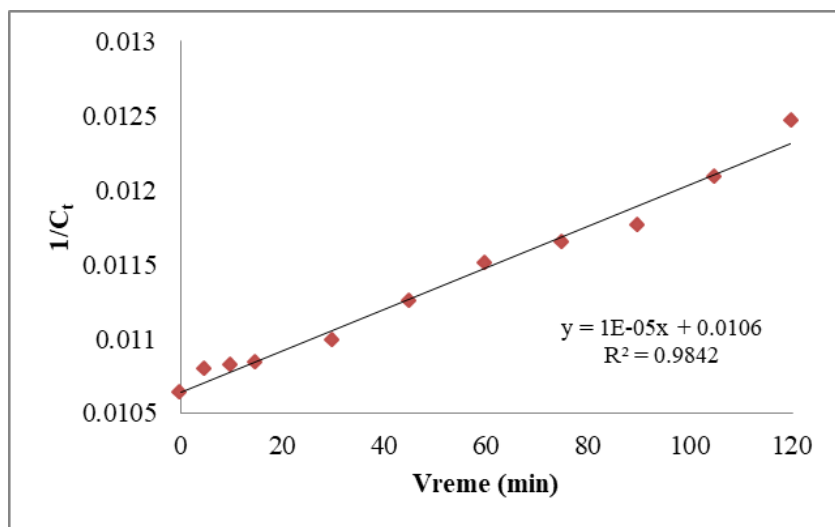
Slika P33. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



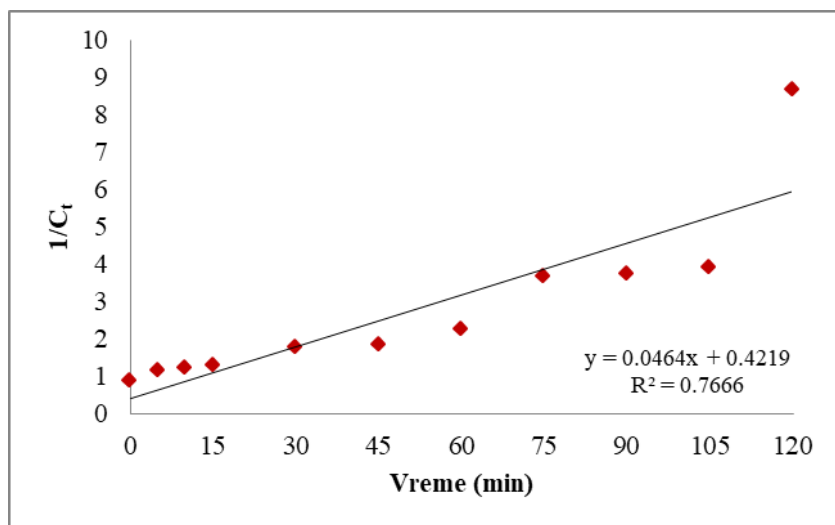
Slika P34. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $20,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



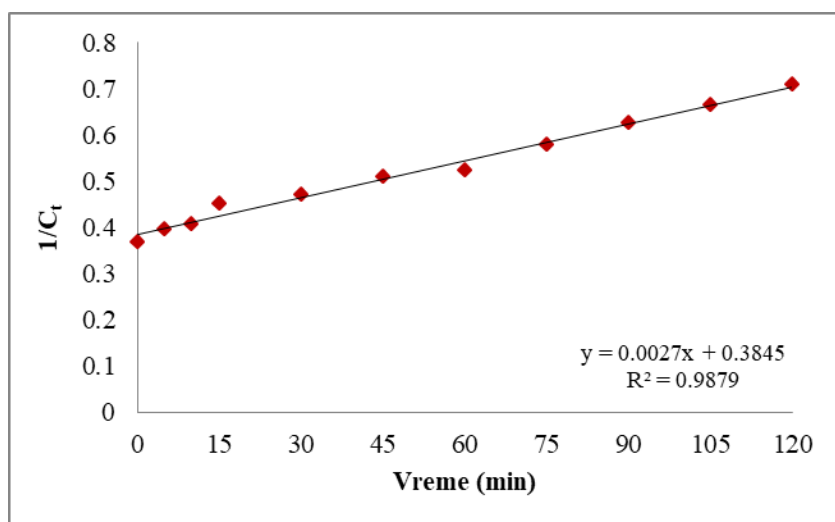
Slika P35. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



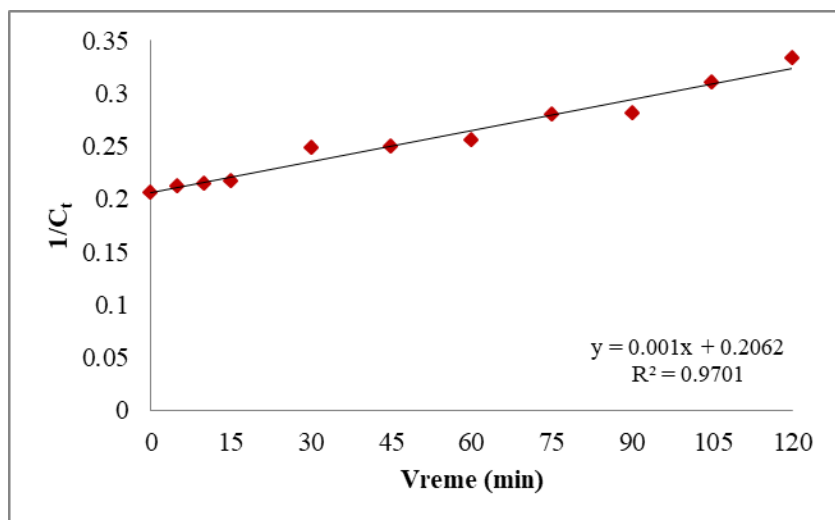
Slika P36. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju MP boje početne koncentracije $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



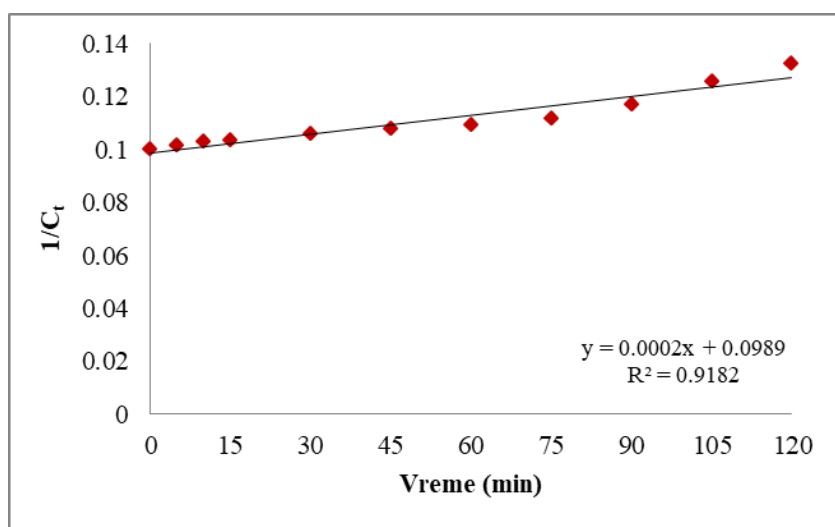
Slika P37. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



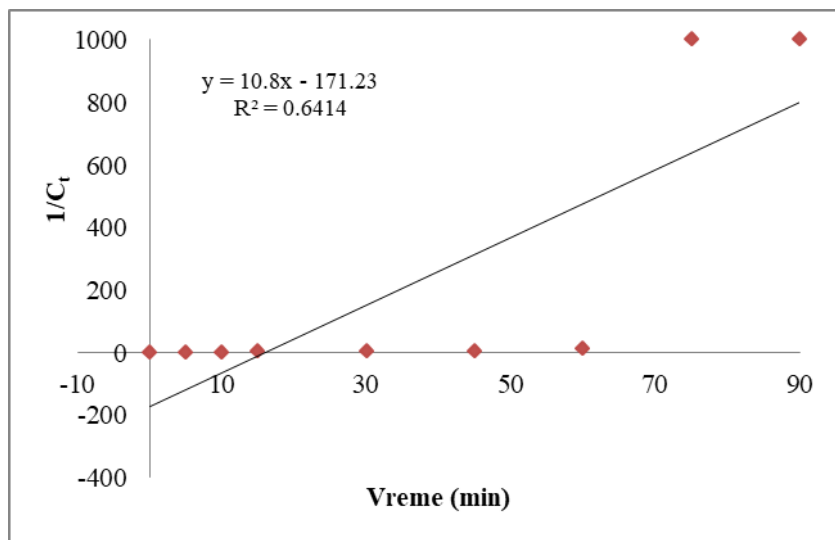
Slika P38. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



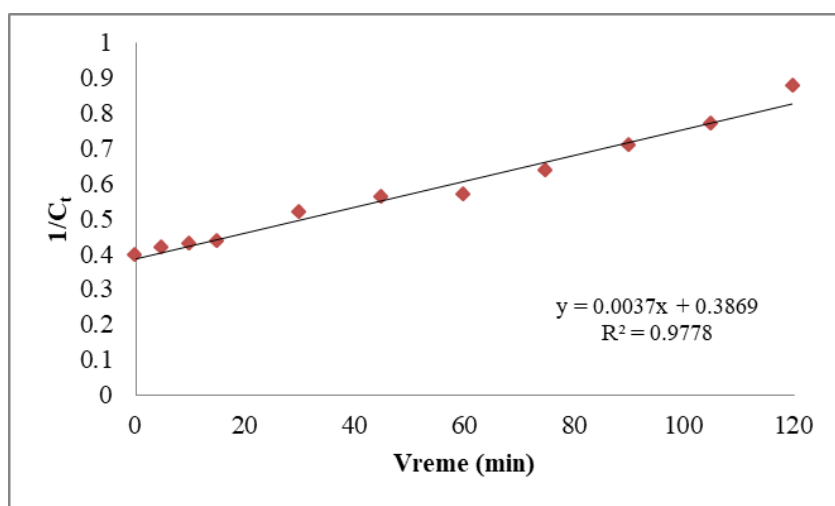
Slika P39. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



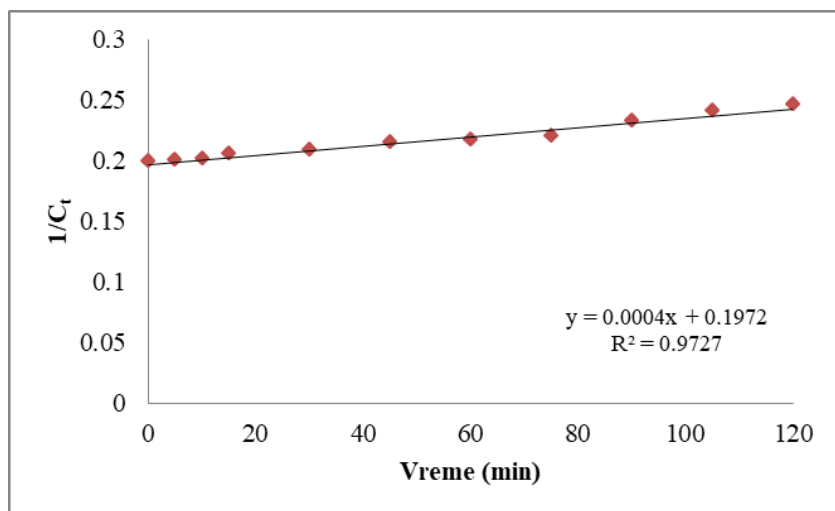
Slika P40. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-TiO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



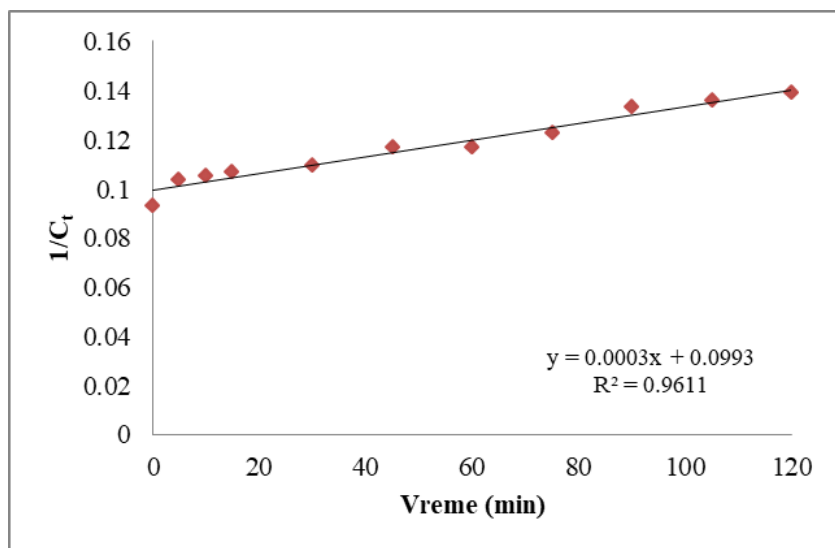
Slika P41. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



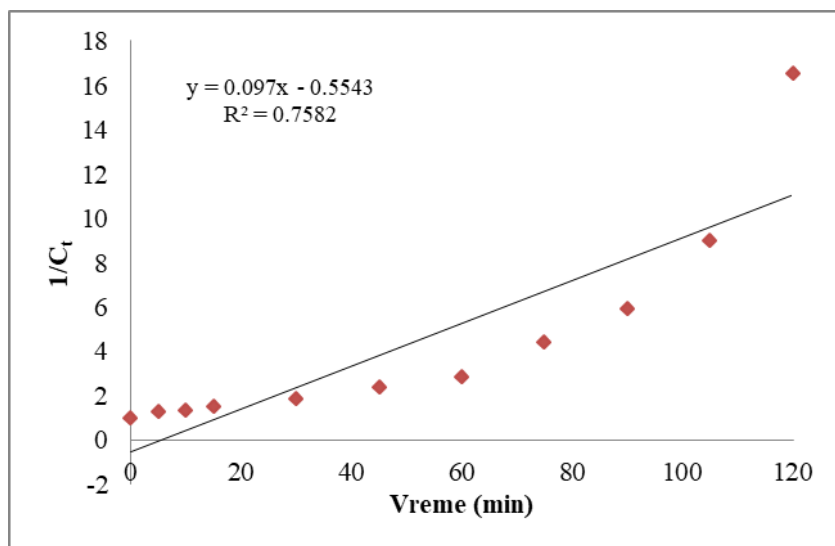
Slika P42. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



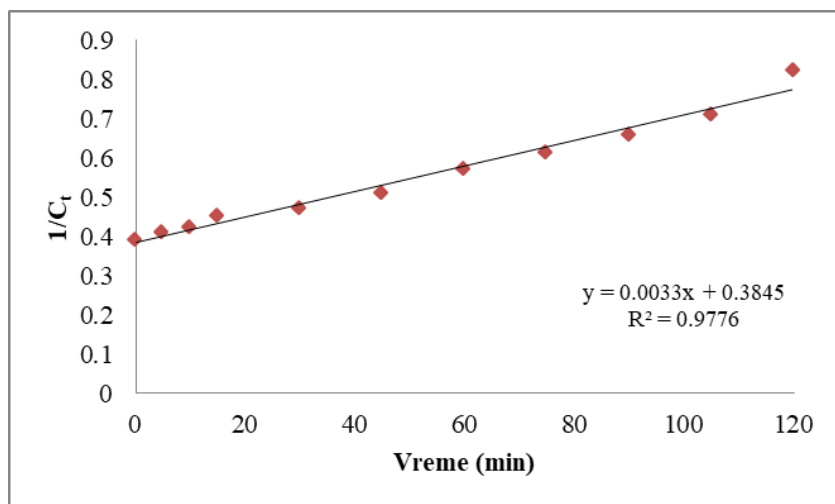
Slika P43. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



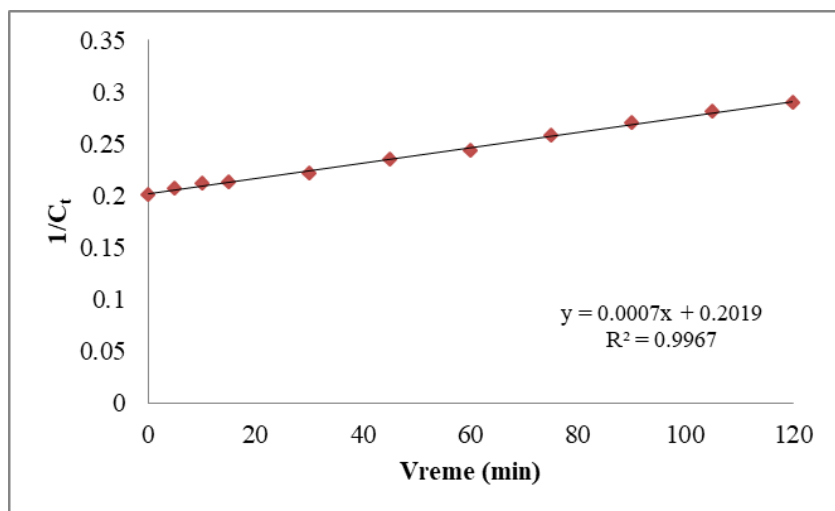
Slika P44. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZrO₂ kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



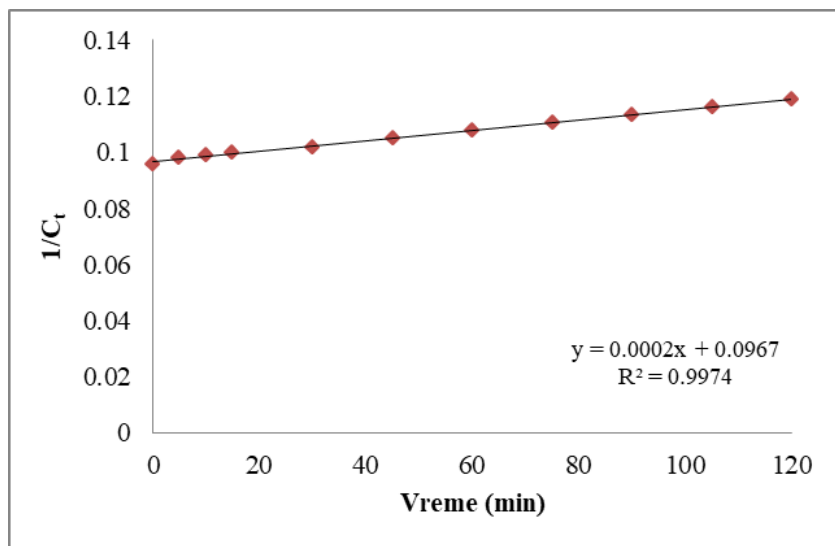
Slika P45. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



Slika P46. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $2,5 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



Slika P47. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .



Slika P48. Kinetika modela pseudo-drugog reda za razgradnju RP 19 boje početne koncentracije $10,0 \text{ mg dm}^{-3}$ upotrebom GO-ZnO kompozita; količina sorbenta $50,0 \pm 0,5 \text{ mg}$; brzina mešanja 200 o min^{-1} .

Tabela 1P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje početne koncentracije 100,0 mg dm⁻³ u procentima primenom sintetisanih kompozita.

| Vreme (min) | GO-TiO ₂ | GO-ZrO ₂ | GO-ZnO |
|-------------|---------------------|---------------------|--------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 1,79 | 5,66 | 1,44 |
| 10 | 2,41 | 7,11 | 1,67 |
| 15 | 3,00 | 7,89 | 1,90 |
| 30 | 4,43 | 8,01 | 3,19 |
| 45 | 5,50 | 9,97 | 5,48 |
| 60 | 6,45 | 10,60 | 7,53 |
| 75 | 12,83 | 11,41 | 8,69 |
| 90 | 13,72 | 12,15 | 9,56 |
| 105 | 14,57 | 14,00 | 11,97 |
| 120 | 18,09 | 14,43 | 14,66 |

Tabela 2P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ u procentima primenom sintetisanih kompozita.

| Vreme (min) | GO-TiO ₂ | GO-ZrO ₂ | GO-ZnO |
|-------------|---------------------|---------------------|--------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 1,50 | 9,92 | 2,47 |
| 10 | 2,87 | 11,59 | 3,13 |
| 15 | 3,62 | 12,62 | 3,89 |
| 30 | 5,77 | 14,75 | 5,85 |
| 45 | 7,38 | 20,23 | 8,67 |
| 60 | 8,45 | 20,47 | 11,03 |
| 75 | 10,67 | 23,99 | 13,39 |
| 90 | 14,72 | 30,11 | 15,40 |
| 105 | 20,39 | 31,43 | 17,33 |
| 120 | 24,66 | 32,98 | 19,44 |

Tabela 3P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-TiO₂ kompozita.

| Vreme (min) | 10,0 mg dm ⁻³ | 20,0 mg dm ⁻³ | 50,0 mg dm ⁻³ | 100,0 mg dm ⁻³ |
|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 66,39 | 41,18 | 2,55 | 1,79 |
| 10 | 73,45 | 48,93 | 4,52 | 2,41 |
| 15 | 82,29 | 54,04 | 5,37 | 3,00 |
| 30 | 97,36 | 66,31 | 8,21 | 4,43 |
| 45 | 100,00 | 74,32 | 8,62 | 5,50 |
| 60 | 100,00 | 81,17 | 10,10 | 6,45 |
| 75 | 100,00 | 88,46 | 12,68 | 12,83 |
| 90 | 100,00 | 93,26 | 13,39 | 13,72 |
| 105 | 100,00 | 96,23 | 15,32 | 14,57 |
| 120 | 100,00 | 100,00 | 24,60 | 18,09 |

Tabela 4P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-ZrO₂ kompozita.

| Vreme (min) | 10,0 mg dm ⁻³ | 20,0 mg dm ⁻³ | 50,0 mg dm ⁻³ | 100,0 mg dm ⁻³ |
|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 10,28 | 2,29 | 2,98 | 5,66 |
| 10 | 16,71 | 3,10 | 3,87 | 7,11 |
| 15 | 21,26 | 4,18 | 4,47 | 7,89 |
| 30 | 36,93 | 4,96 | 4,94 | 8,01 |
| 45 | 47,65 | 6,66 | 7,62 | 9,97 |
| 60 | 54,50 | 7,75 | 9,02 | 10,60 |
| 75 | 58,90 | 9,37 | 11,16 | 11,41 |
| 90 | 61,82 | 11,08 | 13,34 | 12,15 |
| 105 | 64,44 | 12,94 | 18,67 | 14,00 |
| 120 | 66,92 | 14,86 | 19,10 | 14,43 |

Tabela 5P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-ZnO kompozita.

| Vreme (min) | 10,0 mg dm ⁻³ | 20,0 mg dm ⁻³ | 50,0 mg dm ⁻³ | 100,0 mg dm ⁻³ |
|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 71.27 | 49.50 | 7.39 | 1,44 |
| 10 | 83.03 | 55.80 | 8.28 | 1,67 |
| 15 | 91.01 | 59.68 | 10.05 | 1,90 |
| 30 | 96.91 | 69.06 | 12.32 | 3,19 |
| 45 | 99.26 | 75.56 | 14.53 | 5,48 |
| 60 | 100,00 | 80.96 | 15.10 | 7,53 |
| 75 | 100,00 | 84.12 | 18.10 | 8,69 |
| 90 | 100,00 | 86.68 | 20.44 | 9,56 |
| 105 | 100,00 | 88.88 | 21.87 | 11,97 |
| 120 | 100,00 | 93.16 | 24.17 | 14,66 |

Tabela 6P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-TiO₂ kompozita.

| Vreme (min) | 1,0 mg dm ⁻³ | 2,5 mg dm ⁻³ | 5,0 mg dm ⁻³ | 10,0 mg dm ⁻³ |
|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 24,28 | 7,33 | 2,83 | 1,50 |
| 10 | 28,83 | 9,85 | 3,85 | 2,87 |
| 15 | 32,16 | 18,38 | 5,01 | 3,62 |
| 30 | 50,39 | 21,92 | 17,02 | 5,77 |
| 45 | 52,72 | 27,72 | 17,37 | 7,38 |
| 60 | 61,27 | 29,57 | 19,28 | 8,45 |
| 75 | 76,13 | 36,59 | 26,21 | 10,67 |
| 90 | 76,53 | 41,20 | 26,62 | 14,72 |
| 105 | 77,59 | 44,69 | 33,40 | 20,39 |
| 120 | 89,89 | 48,12 | 37,98 | 24,66 |

Tabela 7P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-ZrO₂ kompozita.

| Vreme (min) | 1,0 mg dm ⁻³ | 2,5 mg dm ⁻³ | 5,0 mg dm ⁻³ | 10,0 mg dm ⁻³ |
|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 13,73 | 4,50 | 0,60 | 9,92 |
| 10 | 29,68 | 7,27 | 1,12 | 11,59 |
| 15 | 35,71 | 8,98 | 3,07 | 12,62 |
| 30 | 53,54 | 23,47 | 4,77 | 14,75 |
| 45 | 77,07 | 29,48 | 7,47 | 20,23 |
| 60 | 90,66 | 30,11 | 8,29 | 20,47 |
| 75 | 100,00 | 37,55 | 9,62 | 23,99 |
| 90 | 100,00 | 43,90 | 14,74 | 30,11 |
| 105 | 100,00 | 48,41 | 17,41 | 31,43 |
| 120 | 100,00 | 54,74 | 19,20 | 32,98 |

Tabela 8P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje različitih početnih koncentracija u procentima primenom GO-ZnO kompozita.

| Vreme (min) | 1,0 mg dm ⁻³ | 2,5 mg dm ⁻³ | 5,0 mg dm ⁻³ | 10,0 mg dm ⁻³ |
|-------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 20,38 | 4,98 | 3,10 | 2,47 |
| 10 | 24,57 | 7,60 | 4,99 | 3,13 |
| 15 | 33,28 | 13,36 | 5,88 | 3,89 |
| 30 | 46,61 | 17,34 | 9,27 | 5,85 |
| 45 | 58,45 | 23,37 | 14,30 | 8,67 |
| 60 | 65,62 | 31,70 | 17,44 | 11,03 |
| 75 | 77,91 | 36,44 | 22,23 | 13,39 |
| 90 | 83,51 | 40,62 | 25,64 | 15,40 |
| 105 | 89,13 | 45,04 | 28,56 | 17,33 |
| 120 | 94,11 | 52,64 | 30,62 | 19,44 |

Tabela 9P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ u procentima primenom različitih doza GO-TiO₂ kompozita.

| Vreme (min) | 10,0 mg | 20,0 mg | 50,0 mg | 100,0 mg |
|-------------|---------|---------|---------|----------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 13,54 | 16,28 | 66,39 | 95,45 |
| 10 | 16,10 | 25,91 | 73,45 | 99,60 |
| 15 | 17,54 | 29,25 | 82,29 | 100,00 |
| 30 | 20,70 | 36,42 | 97,36 | 100,00 |
| 45 | 23,74 | 40,06 | 100,00 | 100,00 |
| 60 | 26,06 | 44,79 | 100,00 | 100,00 |
| 75 | 28,58 | 51,20 | 100,00 | 100,00 |
| 90 | 31,68 | 56,19 | 100,00 | 100,00 |
| 105 | 33,84 | 60,70 | 100,00 | 100,00 |
| 120 | 35,14 | 64,90 | 100,00 | 100,00 |

Tabela 10P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ u procentima primenom različitih doza GO-ZrO₂ kompozita.

| Vreme (min) | 10,0 mg | 20,0 mg | 50,0 mg | 100,0 mg |
|-------------|---------|---------|---------|----------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 8,54 | 12,90 | 10,28 | 54,75 |
| 10 | 8,98 | 13,81 | 16,71 | 60,55 |
| 15 | 9,42 | 22,07 | 21,26 | 66,06 |
| 30 | 11,70 | 27,82 | 36,93 | 75,98 |
| 45 | 14,21 | 32,58 | 47,65 | 83,15 |
| 60 | 16,09 | 37,32 | 54,50 | 89,43 |
| 75 | 17,07 | 41,65 | 58,90 | 100,00 |
| 90 | 18,63 | 45,83 | 61,82 | 100,00 |
| 105 | 20,45 | 49,86 | 64,44 | 100,00 |
| 120 | 22,49 | 52,96 | 66,92 | 100,00 |

Tabela 11P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje MP boje početne koncentracije 10,0 mg dm⁻³ u procentima primenom različitih doza GO-ZnO kompozita.

| Vreme (min) | 10,0 mg | 20,0 mg | 50,0 mg | 100,0 mg |
|-------------|---------|---------|---------|----------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 0,67 | 29,45 | 71,27 | 98,34 |
| 10 | 1,88 | 35,52 | 83,03 | 100,00 |
| 15 | 3,37 | 37,56 | 91,01 | 100,00 |
| 30 | 5,77 | 44,57 | 96,91 | 100,00 |
| 45 | 7,73 | 50,20 | 99,26 | 100,00 |
| 60 | 9,90 | 53,84 | 100,00 | 100,00 |
| 75 | 12,57 | 57,11 | 100,00 | 100,00 |
| 90 | 14,51 | 60,46 | 100,00 | 100,00 |
| 105 | 17,51 | 63,97 | 100,00 | 100,00 |
| 120 | 18,68 | 66,32 | 100,00 | 100,00 |

Tabela 12P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje početne koncentracije 1,0 mg dm⁻³ u procentima primenom različitih doza GO-TiO₂ kompozita.

| Vreme (min) | 10,0 mg | 20,0 mg | 50,0 mg | 100,0 mg |
|-------------|---------|---------|---------|----------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 1,69 | 6,25 | 24,28 | 31,78 |
| 10 | 3,38 | 9,10 | 28,83 | 40,89 |
| 15 | 6,18 | 10,84 | 32,16 | 49,92 |
| 30 | 11,12 | 12,64 | 50,39 | 68,82 |
| 45 | 13,78 | 17,68 | 52,72 | 82,42 |
| 60 | 17,49 | 20,44 | 61,27 | 100,00 |
| 75 | 19,01 | 23,19 | 76,13 | 100,00 |
| 90 | 21,58 | 26,90 | 76,53 | 100,00 |
| 105 | 25,10 | 30,51 | 77,59 | 100,00 |
| 120 | 28,52 | 33,08 | 89,89 | 100,00 |

Tabela 13P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ u procentima primenom različitih doza GO-ZrO₂ kompozita.

| Vreme (min) | 10,0 mg | 20,0 mg | 50,0 mg | 100,0 mg |
|-------------|---------|---------|---------|----------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 5,70 | 18,82 | 13,73 | 36,62 |
| 10 | 7,08 | 23,96 | 29,68 | 50,86 |
| 15 | 11,75 | 26,29 | 35,71 | 56,91 |
| 30 | 24,40 | 41,40 | 53,54 | 64,15 |
| 45 | 33,67 | 60,19 | 77,07 | 68,98 |
| 60 | 42,51 | 72,82 | 90,66 | 100,00 |
| 75 | 47,19 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 90 | 54,95 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 105 | 55,26 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |
| 120 | 63,35 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Tabela 14P. Efikasnost fotokatalitičke razgradnje RP 19 boje početne koncentracije $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ u procentima primenom različitih doza GO-ZnO kompozita.

| Vreme (min) | 10,0 mg | 20,0 mg | 50,0 mg | 100,0 mg |
|-------------|---------|---------|---------|----------|
| 0 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| 5 | 0,54 | 7,95 | 20,38 | 24,70 |
| 10 | 1,72 | 10,91 | 24,57 | 26,39 |
| 15 | 5,13 | 18,47 | 33,28 | 32,06 |
| 30 | 15,05 | 22,36 | 46,61 | 47,65 |
| 45 | 26,56 | 29,56 | 58,45 | 56,03 |
| 60 | 38,41 | 40,50 | 65,62 | 67,26 |
| 75 | 45,71 | 47,96 | 77,91 | 78,44 |
| 90 | 52,30 | 54,32 | 83,51 | 83,76 |
| 105 | 57,38 | 61,51 | 89,13 | 88,84 |
| 120 | 59,35 | 65,76 | 94,11 | 95,79 |

Reference

8 Reference

Abdulraheem, G., Bala, S., Muhammad, S., & Abdullahi, M. (2015). Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of CI Reactive Blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 102, 265-273.

Abou Zeid, S., & Leprince-Wang, Y. (2024). Advancements in ZnO-based photocatalysts for water treatment: a comprehensive review. *Crystals*, 14(7), 611.

Adly, M. S., El-Dafrawy, S. M., & El-Hakam, S. A. (2019). Application of nanostructured graphene oxide/titanium dioxide composites for photocatalytic degradation of rhodamine B and acid green 25 dyes. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 5610-5622.

Agarwala, R., & Mulky, L. (2023). Adsorption of dyes from wastewater: A comprehensive review. *ChemBioEng Reviews*, 10(3), 326-335.

Agboola, O. D., & Benson, N. U. (2021). Physisorption and chemisorption mechanisms influencing micro (nano) plastics-organic chemical contaminants interactions: a review. *Frontiers in Environmental Science*, 9, 678574.

Ahmad, M., Ahmed, E., Zhang, Y., Khalid, N. R., Xu, J., Ullah, M., & Hong, Z. (2013). Preparation of highly efficient Al-doped ZnO photocatalyst by combustion synthesis. *Current Applied Physics*, 13(4), 697-704.

Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., ... & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*, 99, 19-33.

Ahmed, M. A., & Mohamed, A. A. (2023). Recent progress in semiconductor/graphene photocatalysts: synthesis, photocatalytic applications, and challenges. *RSC advances*, 13(1), 421-439.

Ahmed, S. N., & Haider, W. (2018). Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. *Nanotechnology*, 29(34), 342001.

Al-Ansari, S. H., Gomaa, H., Abdel-Rahim, R. D., Ali, G. A., & Nagiub, A. M. (2024). Recycled gold-reduced graphene oxide nanocomposite for efficient adsorption and photocatalytic degradation of crystal violet. *Scientific reports*, 14(1), 4379.

AlAqad, K. M., Abdelnaby, M. M., Tanimu, A., Abdulazeez, I., & Elsharif, A. M. (2025). Adsorbent materials for water treatment: a review of current trends and future challenges. *Environmental Pollution and Management*, 2, 1-13.

Al-Ghouti, M. A., & Da'ana, D. A. (2020). Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of hazardous materials*, 393, 122383.

Ali, K., Zeidan, H., & Amar, R. B. (2023). Evaluation of the use of agricultural waste materials as low-cost and eco-friendly sorbents to remove dyes from water: A review. *Desalination and Water Treatment*, 302, 231-252.

Allen, S., & Koumanova, B. (2005). Decolourisation of water/wastewater using adsorption. *Journal of the university of chemical technology and metallurgy*, 40(3), 175-192.

Al-Nuaim, M. A., Alwasiti, A. A., & Shnain, Z. Y. (2023). The photocatalytic process in the treatment of polluted water. *Chemical papers*, 77(2), 677-701.

Alshehri, M. A., & Pugazhendhi, A. (2024). Biochar for wastewater treatment: Addressing contaminants and enhancing sustainability: Challenges and solutions. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 16, 100504.

Alver, E., & Metin, A. Ü. (2012). Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies. *Chemical Engineering Journal*, 200, 59-67.

Alves, T., Mota, W. S., Barros, C., Almeida, D., Komatsu, D., Zielinska, A., ... & Chaud, M. V. (2024). Review of scientific literature and standard guidelines for the characterization of graphene-based materials. *Journal of Materials Science*, 59(32), 14948-14980.

Amudha, C., & Santhi, M. (2025). Photocatalytic activity of methyl orange degradation by *Datura stramonium* synthesized r-GO/ZrO₂ nanocomposites. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(16), 23605-23617.

Aragaw, T. A., & Bogale, F. M. (2021). Biomass-based adsorbents for removal of dyes from wastewater: a review. *Frontiers in Environmental Science*, 9, 764958.

Ashebir, H., Tibebe, S., Bedada, D., Fito, J., Kassahun, E., & Worku, A. (2025). Advanced methylene blue adsorption with a tailored biochar/graphene oxide/magnetite nanocomposite: characterization, optimization, and reusability. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(10), 15885-15906.

Atout, H., Álvarez, M. G., Chebli, D., Bouguettoucha, A., Tichit, D., Llorca, J., & Medina, F. (2017). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue: Preparation of TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites by direct sol-gel and hydrothermal methods. *Materials Research Bulletin*, 95, 578-587.

Avouris, P., & Dimitrakopoulos, C. (2012). Graphene: synthesis and applications. *Materials today*, 15(3), 86-97.

Ayawei, N., Ebelegi, A. N., & Wankasi, D. (2017). Modelling and interpretation of adsorption isotherms. *Journal of chemistry*, 2017(1), 3039817.

Baldissarelli, V. Z., de Souza, T., Andrade, L., de Oliveira, L. F. C., José, H. J., & Moreira, R. D. F. P. M. (2015). Preparation and photocatalytic activity of TiO₂-exfoliated graphite oxide composite using an ecofriendly graphite oxidation method. *Applied Surface Science*, 359, 868-874.

Balu, K., Abisheik, T., Ali, W., Khan, M. E., Ali, S. K., Ahmad, W., ... & Ahn, Y. H. (2025). Reduced graphene oxide loaded sulfated titania mediated photocatalytic degradation of Reactive Red 120 dye under UV-A and solar light. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 338, 126184.

Bradder, P., Ling, S. K., Wang, S., & Liu, S. (2011). Dye adsorption on layered graphite oxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56(1), 138-141.

Brodie, B. C. (1859). XIII. On the atomic weight of graphite. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (149), 249-259.

Bulut, Y., & Aydın, H. (2006). A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination*, 194(1-3), 259-267.

Bumajdad, A., Nazeer, A. A., Al Sagheer, F., Nahar, S., & Zaki, M. I. (2018). Controlled synthesis of ZrO₂ nanoparticles with tailored size, morphology and crystal phases via organic/inorganic hybrid films. *Scientific reports*, 8(1), 3695.

Cano, F. J., Reyes-Vallejo, O., Ashok, A., Olvera, M. D. L. L., Velumani, S., & Kassiba, A. (2023). Mechanisms of dyes adsorption on titanium oxide–graphene oxide nanocomposites. *Ceramics International*, 49(13), 21185-21205.

Chai, W. S., Cheun, J. Y., Kumar, P. S., Mubashir, M., Majeed, Z., Banat, F., ... & Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, 296, 126589.

Chavda, V., Patel, B., Singh, S., Hirpara, D., Rajeswari, V. D., & Kumar, S. (2023). A sustainable approach for the adsorption of methylene blue from an aqueous background: an adsorbent based on DES/CGS modified GO@ZrO₂. *RSC Sustainability*, 1(8), 2038-2057.

Chitoria, A. K., Mir, A., & Shah, M. A. (2023). A review of ZrO₂ nanoparticles applications and recent advancements. *Ceramics international*, 49(20), 32343-32358.

Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W., & Saint, C. (2010). Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water research*, 44(10), 2997-3027.

Chua, C. K., & Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. *Chemical Society Reviews*, 43(1), 291-312.

Chung, D. D. L. (2002). Review graphite. *Journal of materials science*, 37(8), 1475-1489.

Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource technology*, 97(9), 1061-1085.

Crini, G., Lichtfouse, E., Wilson, L. D., & Morin-Crini, N. (2019). Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 195-213.

Dabrowski, A. (2001). Adsorption—from theory to practice. *Advances in colloid and interface science*, 93(1-3), 135-224.

Dagneu, M., Xue, Q., Zhang, J., Wang, Z., Zhou, A., Li, M., & Zhao, C. (2025). A review of various advanced oxidation techniques for pesticide degradation for practical application in aqueous environments. *Sustainability*, 17(10), 4710.

Dauda, M. Y., & Erkurt, E. A. (2020). Investigation of reactive Blue 19 biodegradation and byproducts toxicity assessment using crude laccase extract from *Trametes versicolor*. *Journal of hazardous materials*, 393, 121555.

Delnavaz, M., Farahbakhsh, J., & Mahdian, S. S. (2021). Photodegradation of reactive blue 19 dye using magnetic nanophotocatalyst α -Fe₂O₃/WO₃: a comparison study of α -Fe₂O₃/WO₃ and WO₃/NaOH. *Water Science and Engineering*, 14(2), 119-128.

Deng, Y., & Zhao, R. (2015). Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Current pollution reports*, 1(3), 167-176.

Dhar, A. K., Himu, H. A., Bhattacharjee, M., Mostufa, M. G., & Parvin, F. (2023). Insights on applications of bentonite clays for the removal of dyes and heavy metals from wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(3), 5440-5474.

Di, H., Yu, Z., Ma, Y., Zhang, C., Li, F., Lv, L., ... & He, Y. (2016). Corrosion-resistant hybrid coatings based on graphene oxide–zirconia dioxide/epoxy system. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 67, 511-520.

Ding, Y., Qin, W., Zhu, H., Dai, Y., Hong, X., Han, S., & Xie, Y. (2025). Construction of ZnO/r-GO composite photocatalyst for improved photodegradation of organic pollutants. *Molecules*, 30(5), 1008.

- Dos Santos Pereira, M., Borges, A. C., Heleno, F. F., Squillace, L. F. A., & Faroni, L. R. D. A. (2018). Treatment of synthetic milk industry wastewater using batch dissolved air flotation. *Journal of Cleaner Production*, 189, 729-737.
- Dubinin, M. M. (1947). The equation of the characteristic curve of activated charcoal. In *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*. Vol. 55, pp. 327-329.
- Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., & Gupta, A. K. (2021). Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Materials Advances*, 2(14), 4497-4531.
- Ederer, J., Ecorchard, P., Slušná, M. Š., Tolasz, J., Smržová, D., Lupínková, S., & Janoš, P. (2022). A study of methylene blue dye interaction and adsorption by monolayer graphene oxide. *Adsorption Science & Technology*, 2022, 7385541.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical engineering journal*, 156(1), 2-10.
- Forgacs, E., Cserháti, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 30(7), 953-971.
- Foster, H. A., Ditta, I. B., Varghese, S., & Steele, A. (2011). Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Applied microbiology and biotechnology*, 90(6), 1847-1868.
- Freundlich, H. M. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry A*, 57, 385-470.
- Fujishima, A., Rao, T. N., & Tryk, D. A. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 1(1), 1-21.
- García, A., & Matos, J. (2010). Photocatalytic activity of TiO₂ on activated carbon under visible light in the photodegradation of phenol. *Open Mater. Sci. J*, 4(2).
- Geim, A. K., & Novoselov, K. S. (2007). The rise of graphene. *Nature materials*, 6(3), 183-191.

Gurushantha, K., Anantharaju, K. S., Renuka, L., Sharma, S. C., Nagaswarupa, H. P., Prashantha, S. C., ... & Nagabhushana, H. (2017). New green synthesized reduced graphene oxide–ZrO₂ composite as high performance photocatalyst under sunlight. *RSC advances*, 7(21), 12690-12703.

Gutierrez, A. M., Dziubla, T. D., & Hilt, J. Z. (2017). Recent advances on iron oxide magnetic nanoparticles as sorbents of organic pollutants in water and wastewater treatment. *Reviews on environmental health*, 32(1-2), 111-117.

Han, W., Ren, L., Zhang, Z., Qi, X., Liu, Y., Huang, Z., & Zhong, J. (2015). Graphene-supported flocculent-like TiO₂ nanostructures for enhanced photoelectrochemical activity and photodegradation performance. *Ceramics International*, 41(6), 7471-7477.

Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., & Bahnemann, D. W. (1995). Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical reviews*, 95(1), 69-96.

Hosseinkhani, O., Hamzehlouy, A., Dan, S., Sanchouli, N., Tavakkoli, M., & Hashemipour, H. (2023). Graphene oxide/ZnO nanocomposites for efficient removal of heavy metal and organic contaminants from water. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(10), 105176.

Hu, H., Wen, W., & Ou, J. Z. (2022). Construction of adsorbents with graphene and its derivatives for wastewater treatment: a review. *Environmental Science: Nano*, 9(9), 3226-3276.

Hu, Q., & Zhang, Z. (2019). Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 646-648.

Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.

Hussein, S. A., Taha, G. M., Adam, F. A., & Moghazy, M. A. (2025). Three different methods for ZnO-RGO nanocomposite synthesis and its adsorption capacity for methylene blue dye removal in a comparative study. *BMC chemistry*, 19(1), 18.

Inyang, M., Gao, B., Zimmerman, A., Zhang, M., & Chen, H. (2014). Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube–biochar nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 236, 39-46.

Islam, T., Repon, M. R., Islam, T., Sarwar, Z., & Rahman, M. M. (2023). Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(4), 9207-9242.

Ivancev-Tumbas, I., Landwehrkamp, L., Hobby, R., Vernillo, M., & Panglisch, S. (2020). Adsorption of organic pollutants from the aqueous phase using graphite as a model adsorbent. *Adsorption Science & Technology*, 38(7-8), 286-303.

Iyyappan, J., Gaddala, B., Gnanasekaran, R., Gopinath, M., Yuvaraj, D., & Kumar, V. (2024). Critical review on wastewater treatment using photo catalytic advanced oxidation process: Role of photocatalytic materials, reactor design and kinetics. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100599.

Jadoon, J. K., & Pham, P. V. (2024). Hybrid TiO₂–RGO nanocomposite as high specific capacitance electrode for supercapacitor. *Nanotechnology*, 35(43), 435706.

Jahan, N., Roy, H., Reaz, A. H., Arshi, S., Rahman, E., Firoz, S. H., & Islam, M. S. (2022). A comparative study on sorption behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide towards methylene blue. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100239.

Jaramillo-Fierro, X., & Cuenca, G. (2024). Enhancing methylene blue removal through adsorption and photocatalysis—a study on the Go/ZnTiO₃/TiO₂ composite. *International Journal of Molecular Sciences*, 25(8), 4367.

Jawad, A. H., Rangabhashiyam, S., Abdulhameed, A. S., Syed-Hassan, S. S. A., AlOthman, Z. A., & Wilson, L. D. (2022). Process optimization and adsorptive mechanism for reactive blue 19 dye by magnetic crosslinked chitosan/MgO/Fe₃O₄ biocomposite. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(7), 2759-2773.

Jayasinghe, L., Jayaweera, V., de Silva, N., & Mubarak, A. M. (2022). Role of ZrO₂ in TiO₂ composites with rGO as an electron mediator to enhance the photocatalytic activity for the photodegradation of methylene blue. *Materials Advances*, 3(21), 7904-7917.

Jeong, H. K., Lee, Y. P., Jin, M. H., Kim, E. S., Bae, J. J., & Lee, Y. H. (2009). Thermal stability of graphite oxide. *Chemical physics letters*, 470(4-6), 255-258.

Ji, L., Chen, W., Xu, Z., Zheng, S., & Zhu, D. (2013). Graphene nanosheets and graphite oxide as promising adsorbents for removal of organic contaminants from aqueous solution. *Journal of environmental quality*, 42(1), 191-198.

Kainth, S., Sharma, P., & Pandey, O. P. (2024). Green sorbents from agricultural wastes: A review of sustainable adsorption materials. *Applied Surface Science Advances*, 19, 100562.

Kammerer, J., Carle, R., & Kammerer, D. R. (2011). Adsorption and ion exchange: basic principles and their application in food processing. *Journal of agricultural and food chemistry*, 59(1), 22-42.

Kato, S., & Kansha, Y. (2024). Comprehensive review of industrial wastewater treatment techniques. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(39), 51064-51097.

Khairnar, S. D., & Shrivastava, V. S. (2019). Photocatalytic degradation of chlorpyrifos and methylene blue using α -Bi₂O₃ nanoparticles fabricated by sol-gel method. *SN Applied Sciences*, 1(7), 762.

Khan, M. S., Li, Y., Li, D. S., Qiu, J., Xu, X., & Yang, H. Y. (2023). A review of metal-organic framework (MOF) materials as an effective photocatalyst for degradation of organic pollutants. *Nanoscale Advances*, 5(23), 6318-6348.

Khan, S. A., Arshad, Z., Shahid, S., Arshad, I., Rizwan, K., Sher, M., & Fatima, U. (2019). Synthesis of TiO₂/Graphene oxide nanocomposites for their enhanced photocatalytic activity against methylene blue dye and ciprofloxacin. *Composites Part B: Engineering*, 175, 107120.

Kostić, M. M. (2014). Sinteza i karakterizacija ksantovanih biosorbenta i njihova primena za uklanjanje katjonskih polutanata iz vodenih rastvora. Niš, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Nišu.

Krstić, M., Jovanović, T., Samaržija-Jovanović, S., Stepić, K., Ćirić, S., Jovanović, V., ... & Marinović-Cincović, M. (2026). Nonlinear kinetics and isotherm study of acid red 183 removal using chitosan and chitosan-enhanced urea–formaldehyde resin. *Polymer International*.

Kumar, K. V., Porkodi, K., & Rocha, A. F. (2008). Langmuir–Hinshelwood kinetics—a theoretical study. *Catalysis Communications*, 9(1), 82-84.

Kumar, R., El-Shishtawy, R. M., & Barakat, M. A. (2016). Synthesis and characterization of Ag-Ag₂O/TiO₂@ polypyrrole heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of methylene blue. *Catalysts*, 6(6), 76.

Kumar, S., Himanshi, Prakash, J., Verma, A., Suman, Jasrotia, R., ... & Ahmed, J. (2023). A review on properties and environmental applications of graphene and its derivative-based composites. *Catalysts*, 13(1), 111.

Kumari, S., Chowdhry, J., Kumar, M., & Garg, M. C. (2024). Zeolites in wastewater treatment: A comprehensive review on scientometric analysis, adsorption mechanisms, and future prospects. *Environmental Research*, 260, 119782.

Kurniawan, T. A., Mengting, Z., Fu, D., Yeap, S. K., Othman, M. H. D., Avtar, R., & Ouyang, T. (2020). Functionalizing TiO₂ with graphene oxide for enhancing photocatalytic degradation of methylene blue (MB) in contaminated wastewater. *Journal of environmental management*, 270, 110871.

Kusiak-Nejman, E., Wanag, A., Kapica-Kozar, J., Kowalczyk, Ł., Zgrzebnicki, M., Tryba, B., ... & Morawski, A. W. (2020). Methylene blue decomposition on TiO₂/reduced graphene oxide hybrid photocatalysts obtained by a two-step hydrothermal and calcination synthesis. *Catalysis Today*, 357, 630-637.

Kyzas, G. Z., Deliyanni, E. A., Bikiaris, D. N., & Mitropoulos, A. C. (2018). Graphene composites as dye adsorbents. *Chemical Engineering Research and Design*, 129, 75-88.

Lai, J., Zhou, S., Liu, X., Yang, Y., Lei, J., Xu, Q., & Yin, D. (2019). Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived ethyl levulinate into gamma-valerolactone over graphene oxide-supported zirconia catalysts. *Catalysis Letters*, 149(10), 2749-2757.

Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361-1403.

Lavin-Lopez, M. D. P., Romero, A., Garrido, J., Sanchez-Silva, L., & Valverde, J. L. (2016). Influence of different improved hummers method modifications on the characteristics of graphite oxide in order to make a more easily scalable method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(50), 12836-12847.

Lee, D. W., De Los Santos V, L., Seo, J. W., Felix, L. L., Bustamante D, A., Cole, J. M., & Barnes, C. H. W. (2010). The structure of graphite oxide: investigation of its surface chemical groups. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(17), 5723-5728.

Lei, X., Li, X., Ruan, Z., Zhang, T., Pan, F., Li, Q., ... & Fu, J. (2018). Adsorption-photocatalytic degradation of dye pollutant in water by graphite oxide grafted titanate nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, 266, 122-131.

Leme, D. M., Oliveira, G. A. R. D., Meireles, G., Brito, L. B., Rodrigues, L. D. B., & Palma de Oliveira, D. (2015). Eco-and genotoxicological assessments of two reactive textile dyes. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 78(5), 287-300.

Li, G., Du, R., Cao, Z., Li, C., Xue, J., Ma, X., & Wang, S. (2024). Research progress in graphene-based adsorbents for wastewater treatment: Preparation, adsorption properties and mechanisms for Inorganic and organic pollutants. *C*, 10(3), 78.

Li, H. Q., Wang, Y. G., Wang, C. X., & Xia, Y. Y. (2008). A competitive candidate material for aqueous supercapacitors: High surface-area graphite. *Journal of Power Sources*, 185(2), 1557-1562.

Li, L., Li, X., Duan, H., Wang, X., & Luo, C. (2014). Removal of Congo Red by magnetic mesoporous titanium dioxide-graphene oxide core-shell microspheres for water purification. *Dalton Transactions*, 43(22), 8431-8438.

- Li, S., Cui, Y., Wen, M., & Ji, G. (2023). Toxic effects of methylene blue on the growth, reproduction and physiology of *Daphnia magna*. *Toxics*, 11(7), 594.
- Liang, C., Shi, Q., Feng, J., Yao, J., Huang, H., & Xie, X. (2022). Adsorption behaviors of cationic methylene blue and anionic reactive blue 19 dyes onto nano-carbon adsorbent carbonized from small precursors. *Nanomaterials*, 12(11), 1814.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied geochemistry*, 22(2), 249-275.
- Lin, L., Yang, H., & Xu, X. (2022). Effects of water pollution on human health and disease heterogeneity: a review. *Frontiers in environmental science*, 10, 880246.
- Lin, Y., Hong, R., Chen, H., Zhang, D., & Xu, J. (2020). Green synthesis of ZnO-GO composites for the photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Nanomaterials*, 2020(1), 4147357.
- Liu, H., Wang, K., Zhang, D., Zhao, D., Zhai, J., & Cui, W. (2023). Adsorption and catalytic removal of methyl orange from water by PIL-GO/TiO₂/Fe₃O₄ composites. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 154, 107215.
- Liu, L., Wang, R., Yu, J., Hu, L., Wang, Z., & Fan, Y. (2018). Adsorption of Reactive Blue 19 from aqueous solution by chitin nanofiber-/nanowhisker-based hydrogels. *RSC advances*, 8(28), 15804-15812.
- Liu, Y., Gao, T., Xiao, H., Guo, W., Sun, B., Pei, M., & Zhou, G. (2017). One-pot synthesis of rice-like TiO₂/graphene hydrogels as advanced electrodes for supercapacitors and the resulting aerogels as high-efficiency dye adsorbents. *Electrochimica Acta*, 229, 239-252.
- Liu, Y., Zheng, Y., & Wang, A. (2010). Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites. *Journal of environmental Sciences*, 22(4), 486-493.

- Lu, K. Q., Li, Y. H., Tang, Z. R., & Xu, Y. J. (2021). Roles of graphene oxide in heterogeneous photocatalysis. *ACS materials Au*, 1(1), 37-54.
- Lü, M., Li, J., Yang, X., Zhang, C., Yang, J., Hu, H., & Wang, X. (2013). Applications of graphene-based materials in environmental protection and detection. *Chinese Science Bulletin*, 58(22), 2698-2710.
- Lucas, M. S., Teixeira, A. R., Jorge, N., & Peres, J. A. (2025). Industrial wastewater treatment by coagulation–flocculation and advanced oxidation processes: A review. *Water*, 17(13), 1934.
- Luo, X., Wang, C., Wang, L., Deng, F., Luo, S., Tu, X., & Au, C. (2013). Nanocomposites of graphene oxide-hydrated zirconium oxide for simultaneous removal of As(III) and As(V) from water. *Chemical Engineering Journal*, 220, 98-106.
- Matisová, E., & Škrabáková, S. (1995). Carbon sorbents and their utilization for the preconcentration of organic pollutants in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 707(2), 145-179.
- Matsunaga, T., & Inagaki, M. (2006). Carbon-coated anatase for oxidation of methylene blue and NO. *Applied Catalysis B: Environmental*, 64(1-2), 9-12.
- Mbamba, C. K., Batstone, D. J., Flores-Alsina, X., & Tait, S. (2015). A generalised chemical precipitation modelling approach in wastewater treatment applied to calcite. *Water research*, 68, 342-353.
- Melese, H., & Tsade, H. (2024). Cellulose based adsorbent for cationic methylene blue dye removal. *Discover Applied Sciences*, 6(2), 46.
- Moradi, O., Pudineh, A., & Sedaghat, S. (2022). Synthesis and characterization Agar/GO/ZnO NPs nanocomposite for removal of methylene blue and methyl orange as azo dyes from food industrial effluents. *Food and chemical toxicology*, 169, 113412.
- Muhammad, S. T. H. S., Hussain, S. T., Waseem, M., Naeem, A., Hussain, J., & Jan, M. T. (2012). Surface charge properties of zirconium dioxide. *Iranian Journal of Science and Technology*, 36(A4), 481.

Munawaroh, H., Sari, P. L., Wahyuningsih, S., & Ramelan, A. H. (2018, September). The photocatalytic degradation of methylene blue using graphene oxide (GO)/ZnO nanodrums. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2014, No. 1, p. 020119). AIP Publishing LLC.

Murguía-Martínez, B., Borjas-García, S. E., Medina, A., Béjar, L., & Martínez-Torres, P. (2019). Synthesis of ZnO Nanoparticles at Low Temperature by Hydrothermal Treatment Using the Sol-Gel Method. *Microscopy and Microanalysis*, 25(S2), 2140-2141.

Murphy, O. P., Vashishtha, M., Palanisamy, P., & Kumar, K. V. (2023). A review on the adsorption isotherms and design calculations for the optimization of adsorbent mass and contact time. *ACS omega*, 8(20), 17407-17430.

Muzyka, R., Kwoka, M., Smędowski, Ł., Díez, N., & Gryglewicz, G. (2017). Oxidation of graphite by different modified Hummers methods. *New Carbon Materials*, 32(1), 15-20.

Najdanović, S. M., Petrović, M. M., Slipper, I. J., Kostić, M. M., Prekajski, M. D., Mitrović, J. Z., & Bojić, A. L. (2018). A New Photocatalyst Bismuth Oxo Citrate: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance: Najdanović et al. *Water Environment Research*, 90(8), 719-728.

Nandi, B. K., Goswami, A., & Purkait, M. K. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 42(3-4), 583-590.

Nguyen, V. N., Tran, D. T., Nguyen, M. T., Le, T. T. T., Ha, M. N., Nguyen, M. V., & Pham, T. D. (2018). Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange using ZnO/graphene oxide nanocomposites. *Research on Chemical Intermediates*, 44(5), 3081-3095.

Noim, J. O., Kakadiya, D., Dang, S., Royez, N., Ahuja, S., Aryal, K. P., ... & Pandey, R. (2025). Methylene blue as a new signal tracer for nucleic acid-based lateral flow assay. *Scientific Reports*, 15(1), 35900.

Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D. E., Zhang, Y., Dubonos, S. V., ... & Firsov, A. A. (2004). Electric field effect in atomically thin carbon films. *science*, 306(5696), 666-669.

Nupearachchi, C. N., Mahatantila, K., & Vithanage, M. (2017). Application of graphene for decontamination of water; Implications for sorptive removal. *Groundwater for sustainable development*, 5, 206-215.

Obotey Ezugbe, E., & Rathilal, S. (2020). Membrane technologies in wastewater treatment: a review. *Membranes*, 10(5), 89.

Ogunleye, D. T., Akpotu, S. O., & Moodley, B. (2020). Adsorption of sulfamethoxazole and reactive blue 19 using graphene oxide modified with imidazolium based ionic liquid. *Environmental technology & innovation*, 17, 100616.

Omer, A. M., Dey, R., Eltaweil, A. S., Abd El-Monaem, E. M., & Ziora, Z. M. (2022). Insights into recent advances of chitosan-based adsorbents for sustainable removal of heavy metals and anions. *Arabian Journal of Chemistry*, 15(2), 103543.

Ong, S. A., Toorisaka, E., Hirata, M., & Hano, T. (2005). Biodegradation of redox dye Methylene Blue by up-flow anaerobic sludge blanket reactor. *Journal of hazardous materials*, 124(1-3), 88-94.

Ortelli, S., Faccani, L., Ercolani, E., Zanoni, I., Artusi, C., Blosi, M., ... & Costa, A. L. (2025). Design and Properties of Titanium Dioxide/Graphene Oxide Composites Exploitable in Wastewater Treatments. *Water*, 17(12), 1809.

Oyewo, O. A., Ramaila, S., Mavuru, L., & Onwudiwe, D. C. (2022). Enhanced photocatalytic degradation of methyl orange using Sn-ZnO/GO nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 11, 100131.

Padmanabhan, N. T., Thomas, N., Louis, J., Mathew, D. T., Ganguly, P., John, H., & Pillai, S. C. (2021). Graphene coupled TiO₂ photocatalysts for environmental applications: A review. *Chemosphere*, 271, 129506.

Palacios, E. G., Juárez-López, G., & Monhemius, A. J. (2004). Infrared spectroscopy of metal carboxylates: II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solutions. *Hydrometallurgy*, 72(1-2), 139-148.

Pearce, C. I., Lloyd, J. R., & Guthrie, J. T. (2003). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. *Dyes and pigments*, 58(3), 179-196.

Pei, L., Liu, J., Cai, G., & Wang, J. (2017). Study of hydrolytic kinetics of vinyl sulfone reactive dye in siloxane reverse micro-emulsion. *Textile Research Journal*, 87(19), 2368-2378.

Pet, I., Sanad, M. N., Farouz, M., ElFaham, M. M., El-Hussein, A., El-Sadek, M. A., ... & Ioanid, A. (2024). Recent developments in the implementation of activated carbon as heavy metal removal management. *Water Conservation Science and Engineering*, 9(2), 62.

Pourhakkak, P., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., Ghaedi, M., & Haghdoost, S. (2021). Fundamentals of adsorption technology. In *Interface science and technology* (Vol. 33, pp. 1-70). Elsevier.

Prasad, C., Liu, Q., Tang, H., Yuvaraja, G., Long, J., Rammohan, A., & Zyryanov, G. V. (2020). An overview of graphene oxide supported semiconductors based photocatalysts: Properties, synthesis and photocatalytic applications. *Journal of Molecular Liquids*, 297, 111826.

Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., & Ahmad, A. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials*, 177(1-3), 70-80.

Ramrakhiani, L., Halder, A., Majumder, A., Mandal, A. K., Majumdar, S., & Ghosh, S. (2017). Industrial waste derived biosorbent for toxic metal remediation: mechanism studies and spent biosorbent management. *Chemical Engineering Journal*, 308, 1048-1064.

Rangappa, H. S., Herath, I., Lin, C., & Ch, S. (2024). Industrial waste-based adsorbents as a new trend for removal of water-borne emerging contaminants. *Environmental Pollution*, 343, 123140.

Rani, S., Aggarwal, M., Kumar, M., Sharma, S., & Kumar, D. (2016). Removal of methylene blue and rhodamine B from water by zirconium oxide/graphene. *Water Science*, 30(1), 51-60.

Rani, S., Kumar, M., Sharma, S., Kumar, D., & Tyagi, S. (2014). Effect of graphene in enhancing the photo catalytic activity of zirconium oxide. *Catalysis letters*, 144(2), 301-307.

Rao, G. P., Lu, C., & Su, F. (2007). Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: a review. *Separation and purification technology*, 58(1), 224-231.

Rauf, M. A., Meetani, M. A., Khaleel, A., & Ahmed, A. (2010). Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS. *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 373-378.

Ren, G., Han, H., Wang, Y., Liu, S., Zhao, J., Meng, X., & Li, Z. (2021). Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review. *Nanomaterials*, 11(7), 1804.

Ren, W., & Cheng, H. M. (2014). The global growth of graphene. *Nature nanotechnology*, 9(10), 726-730.

Russo, T., Fucile, P., Giacometti, R., & Sannino, F. (2021). Sustainable removal of contaminants by biopolymers: a novel approach for wastewater treatment. Current state and future perspectives. *Processes*, 9(4), 719.

Sahoo, S. K., & Goswami, S. S. (2024). Theoretical framework for assessing the economic and environmental impact of water pollution: A detailed study on sustainable development of India. *TIDEE: TERI Information Digest on Energy and Environment*, 23(1/2), 83-83.

Saikam, L., Arthi, P., Senthil, B., & Shanmugam, M. (2023). A review on exfoliated graphite: Synthesis and applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 152, 110685.

Saravanathamizhan, R., & Perarasu, V. T. (2021). Improvement of biodegradability index of industrial wastewater using different pretreatment techniques. In *Wastewater treatment* (pp. 103-136). Elsevier.

Satyam, S., & Patra, S. (2024). Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review. *Heliyon*, 10(9).

Shalan, N. M., Rashad, M., Saber, O., Alshoabi, A., & Awada, C. (2022). A comprehensive photocatalysis study of promising zirconia/laser-induced graphene nanocomposite for wastewater treatment-based methylene blue pollution. *Separations*, 9(8), 185.

Shafique, A. (2021). Removal of toxic pollutants from aqueous medium through adsorption: a review. *Desalination and Water Treatment*, 234, 38-57.

Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Mariñas, B. J., & Mayes, A. M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301-310.

Sharma, A., Mona, S., & Sharma, P. (2025). Greenly synthesised novel microporous ZnO/GO for adsorption of methyl orange and malachite green. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 105(14), 3398-3422

Shivananda, C. S., Madhu, S., Poojitha, G., Sudarshan, A. R., Jeethendra, S., & Reddy, K. N. (2023). Structural, chemical and morphological properties of graphite powder, graphene oxide and reduced graphene oxide. *Materials Today: Proceedings*, 89, 49-53.

Shulyak, V. A., Morozov, N. S., Gracheva, A. V., Gritskevich, M. D., Chebotarev, S. N., & Avdeev, V. V. (2024). Anisotropy of electrical and thermal conductivity in high-density graphite foils. *Nanomaterials*, 14(13), 1162.

Silva, J. A. (2025). Advanced oxidation process in the sustainable treatment of refractory wastewater: a systematic literature review. *Sustainability*, 17(8), 3439.

Singh, P. K., Kumar, U., Kumar, I., Dwivedi, A., Singh, P., Mishra, S., ... & Sharma, R. K. (2024). Critical review on toxic contaminants in surface water ecosystem: sources, monitoring, and its impact on human health. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(45), 56428-56462.

Sitko, R., Zawisza, B., & Malicka, E. (2013). Graphene as a new sorbent in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 51, 33-43.

Soni, V., Bhatt, U., Tailor, P., & Strasser, R. J. (2025). Impact of synthetic and herbal dyes on photosynthesis and ROS scavenging enzyme activities in *Spirodela polyrhiza*. *Scientific Reports*, 15(1), 24775.

Sravan, J. S., Matsakas, L., & Sarkar, O. (2024). Advances in biological wastewater treatment processes: focus on low-carbon energy and resource recovery in biorefinery context. *Bioengineering*, 11(3), 281.

Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31(2), 1481-1487.

Swenson, H., & Stadie, N. P. (2019). Langmuir's theory of adsorption: A centennial review. *Langmuir*, 35(16), 5409-5426.

Tamashauskyy, A. V. (1998). Graphite. *American Ceramic Society Bulletin*, 77, 102-104.

Tara, N., Alzahrani, E. A., Alsebaei, N. M., Dwivedi, P., Al-Ghamdi, A. A., Aldahiri, R. H., ... & Chaudhry, S. A. (2025). Novel Hybrid rGO-BC@ZrO₂ Composite: A Material for Methylene Blue Adsorption. *Water*, 17(5), 627.

Temkin, M. J., & Pyzhev, V. (1940). Recent modifications to Langmuir isotherms, *Acta Physiochim. URSS* 12, 327.

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.

Titelman, G. I., Gelman, V., Bron, S., Khalfin, R. L., Cohen, Y. B. P. H., & Bianco-Peled, H. (2005). Characteristics and microstructure of aqueous colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, 43(3), 641-649.

Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Science of the total environment*, 717, 137222.

Tran, H. D., Nguyen, D. Q., Do, P. T., & Tran, U. N. (2023). Kinetics of photocatalytic degradation of organic compounds: a mini-review and new approach. *RSC advances*, 13(25), 16915-16925.

Tubon-Usca, G., Centeno, C., Pomasqui, S., Beneduci, A., & Arias, F. A. (2025). Enhanced adsorption of methylene blue in wastewater using natural zeolite impregnated with graphene oxide. *Applied Sciences*, 15(5), 2824.

Vaughan, D. J. (2019). Graphite to graphene: From a mineral to an advanced technological material. *Elements*, 15(3), 215-216.

Velinov, N., Mitrović, J., Kostić, M., Radović, M., Petrović, M., Bojić, D., & Bojić, A. (2019). Wood residue reuse for a synthesis of lignocellulosic biosorbent: characterization and application for simultaneous removal of copper (II), Reactive Blue 19 and cyprodinil from water. *Wood Science and Technology*, 53(3), 619-647.

Velinov, N., Mitrović, J., Radović, M., Petrović, M., Kostić, M., Bojić, D., & Bojić, A. (2018). New biosorbent based on Al₂O₃ modified lignocellulosic biomass (*Lagenaria vulgaris*): Characterization and application. *Environmental Engineering Science*, 35(8), 791-803.

Vengris, T., Binkien, R., & Sveikauskait, A. (2001). Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*, 18(3-4), 183-190.

Vijaya, Y., Popuri, S. R., Boddu, V. M., & Krishnaiah, A. (2008). Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. *Carbohydrate polymers*, 72(2), 261-271.

Vijayaraghavan, K. T. V. N., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K., & Velan, M. (2006). Biosorption of nickel (II) ions onto *Sargassum wightii*: application of two-parameter and three-parameter isotherm models. *Journal of hazardous materials*, 133(1-3), 304-308.

Vörösmarty, C. J., McIntyre, P. B., Gessner, M. O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., ... & Davies, P. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. *nature*, 467(7315), 555-561.

Wang, H., Gao, H., Chen, M., Xu, X., Wang, X., Pan, C., & Gao, J. (2016). Microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/titania nanocomposites as an adsorbent for methylene blue adsorption. *Applied Surface Science*, 360, 840-848.

- Wang, R., Shi, K., Huang, D., Zhang, J., & An, S. (2019). Synthesis and degradation kinetics of TiO₂/GO composites with highly efficient activity for adsorption and photocatalytic degradation of MB. *Scientific reports*, 9(1), 18744.
- Wang, Y., Liu, J., Liu, L., & Sun, D. D. (2012). Enhancing stability and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by surface modification of graphene oxide. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 12(5), 3896-3902.
- Worku, A. K., Ayele, D. W., Teshager, M. A., Omar, M., Yerkrang, P. P., Elgaddafi, R., & Alemu, M. A. (2025). Recent advances in wastewater treatment technologies: innovations and new insights. *Energy Reviews*, 4(4), 100164.
- Wu, B., Fang, L., Fortner, J. D., Guan, X., & Lo, I. M. (2017). Highly efficient and selective phosphate removal from wastewater by magnetically recoverable La(OH)₃/Fe₃O₄ nanocomposites. *Water research*, 126, 179-188.
- Xue, B., & Zou, Y. (2018). High photocatalytic activity of ZnO–graphene composite. *Journal of colloid and interface science*, 529, 306-313.
- Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., & Huang, M. (2004). pH-dependence of pesticide adsorption by wheat-residue-derived black carbon. *Langmuir*, 20(16), 6736-6741.
- Yang, Y., Xu, L., Wang, H., Wang, W., & Zhang, L. (2016). TiO₂/graphene porous composite and its photocatalytic degradation of methylene blue. *Materials & Design*, 108, 632-639.
- Yao, Y., Xu, F., Chen, M., Xu, Z., & Zhu, Z. (2010). Adsorption behavior of methylene blue on carbon nanotubes. *Bioresource technology*, 101(9), 3040-3046.
- Yap, P. L., Nine, M. J., Hassan, K., Tung, T. T., Tran, D. N., & Losic, D. (2021). Graphene-based sorbents for multipollutants removal in water: a review of recent progress. *Advanced Functional Materials*, 31(9), 2007356.
- Yuna, Z. (2016). Review of the natural, modified, and synthetic zeolites for heavy metals removal from wastewater. *Environmental Engineering Science*, 33(7), 443-454.

Zaghbani, N., Hafiane, A., & Dhahbi, M. (2007). Separation of methylene blue from aqueous solution by micellar enhanced ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, 55(1), 117-124.

Zaharia, C. (2015). Application of waste materials as low cost sorbents for industrial effluent treatment: a comparative overview. *International Journal of Materials and Product Technology*, 50(3-4), 196-220.

Zak, A. K., Hashim, A. M., & Esmailzadeh, J. (2026). Graphene-based nanocomposites in photocatalysis: emerging architectures, mechanistic insights, and future frontiers. *Applied Water Science*.

Zhan, M., Xu, M., Lin, W., He, H., & He, C. (2025). Graphene Oxide Research: Current Developments and Future Directions. *Nanomaterials*, 15(7), 507.

Zhang, B., Kong, L., Yan, X., Zhang, H., Wang, Z., Xia, S., ... & He, X. (2025). Recent progress in graphitic carbon nitride-based catalysts for water treatment: Contaminant elimination, disinfection and membrane applications. *Separation and Purification Technology*, 354, 129420.

Zhang, Y., Hou, X., Sun, T., & Zhao, X. (2017). Calcination of reduced graphene oxide decorated TiO₂ composites for recovery and reuse in photocatalytic applications. *Ceramics International*, 43(1), 1150-1159.

Zhang, Z., Xiao, F., Guo, Y., Wang, S., & Liu, Y. (2013). One-pot self-assembled three-dimensional TiO₂-graphene hydrogel with improved adsorption capacities and photocatalytic and electrochemical activities. *ACS applied materials & interfaces*, 5(6), 2227-2233.

Zhao, D., Sheng, G., Chen, C., & Wang, X. (2012). Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under visible irradiation on graphene@TiO₂ dyade structure. *Applied Catalysis B: Environmental*, 111, 303-308.

Zhou, Q., & Liu, G. (2020). Urea-functionalized MIL-101 (Cr)@AC as a new adsorbent to remove sulfacetamide in wastewater treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(26), 12056-12064.

Zhou, Y., Zhu, Y., Zhu, J., Li, C., & Chen, G. (2023). A comprehensive review on wastewater nitrogen removal and its recovery processes. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 20(4), 3429.

Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons.

Zong, E., Wei, D., Wan, H., Zheng, S., Xu, Z., & Zhu, D. (2013). Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using zirconia-functionalized graphite oxide. *Chemical Engineering Journal*, 221, 193-203.

Zyoud, A. H., Zubi, A., Zyoud, S. H., Hilal, M. H., Zyoud, S., Qamhieh, N., ... & Hilal, H. S. (2019). Kaolin-supported ZnO nanoparticle catalysts in self-sensitized tetracycline photodegradation: Zero-point charge and pH effects. *Applied Clay Science*, 182, 105294.

Biografija

9 Biografija

Katarina Stepić rođena je u Kruševcu 10.08.1993. godine. Osnovnu školu „Branko Radičević“ u Kruševcu završila je 2008. godine odličnim uspehom i dobitnica je Vukove diplome. Nakon toga je upisala Medicinsku školu u Kruševcu, smer farmaceutski tehničar, koju je završila 2012. godine, takođe odličnim uspehom.

Osnovne akademske studije na departmanu za hemiju Prirodno - matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, upisala je 2012. a završila 2015. godine sa prosečnom ocenom 8,97. Master akademske studije na Departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, upisala je 2015. a završila je 2017. godine sa prosečnom ocenom 9,35. Master rad pod nazivom: „Analiza isparljivih sastojaka biljne vrste *Lavandula angustifolia*“ odbranila je sa ocenom 10. Doktorske akademske studije na departmanu za hemiju Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu upisala je 2017. godine i položila sve planom i programom predviđene ispite sa prosečnom ocenom 10.

- Od 2018. do 2022. godine bila je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.
- 2019. godine izabrana je u zvanje istraživač-pripravnik.
- 2022. godine izabrana je u zvanje istraživač-saradnik.

Kao stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja bila je angažovana na projektu „Prirodni proizvodi biljaka i lišajeva: izolovanje, identifikacija, biološka aktivnost i primena” (evidencioni broj projekta OI-172047 - rukovodilac dr Gordana Stojanović).

Angažovana je u izvođenju praktične nastave na Departmanu za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu iz sledećih predmeta:

- Dinamička biohemija, tokom školskih 2019/20 i 2020/21 godina na Master akademskim studijama;
- Osnove tehnologije materijala, tokom školskih 2022/23, 2023/24, 2024/25 i 2025/2026 godina na Osnovnim akademskim studijama;

- Hemija i tehnologija materijala, tokom školskih 2023/24, 2024/25 i 2025/26 godina na Master akademskim studijama; i
- Viši kurs industrijske hemije, tokom školskih 2023/24, 2024/25 i 2025/26 godina na Master akademskim studijama.

Učestvovala je na Festivalu nauke „Nauk nije bauk 9“ 2017. godine, „Nauk nije bauk 10“ 2018. godine i „Nauk nije bauk 11“ 2019. godine. Bila je učesnik na manifestaciji „Noć istraživača“ 2018., 2019. i 2020. godine. Takođe je bila učesnik sledećih manifestacija: „Timočki naučni tornado“ u Knjaževcu 2018. godine, „Zimski dečiji naučni kamp“ u Leskovcu 2019. godine i „Školski festival nauke“ u O.Š. „Vojislav Ilić Mlađi“ Hum 2019. godine.

Učestvovala je u komisiji na Regionalnom takmičenju iz hemije za talente, učenike osnovnih i srednjih škola – Regionalni centar za talente 2022/23 i 2023/24 godine.

Bibliografija

10 Bibliografija

Poglavlje u monografiji (M14)

Ljupković, R., Stepić, K., & Zarubica, A. (2024). Graphene Derivatives from Graphite Modified by Metal Oxides for Photocatalytic Usage. In Graphene-Based Photocatalysts for Hydrogen Production and Environmental Remediation (pp. 147-159). Cham: Springer Nature Switzerland. eISBN 978-3-031-68464-7, https://doi.org/10.1007/978-3-031-68464-7_6

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22)

Stepić, K., Ljupković, R., Zarubica, A., Vasić Jovev, M., Ćirić, S., Ickovski, J., & Bojić, A. (2025). Methylene Blue and Reactive Blue 19 Dyes Removal Using Titania and Graphite Based Composite. ChemistrySelect, 10(42), e02012. <https://doi.org/10.1002/slct.202502012>

Krstić, M., Jovanović, T., Samaržija-Jovanović, S., Stepić, K., Ćirić, S., Jovanović, V., Butulija, S. & Marinović-Cincović, M. (2026). Nonlinear kinetics and isotherm study of acid red 183 removal using chitosan and chitosan-enhanced urea–formaldehyde resin. Polymer International. <https://doi.org/10.1002/pi.70080>

Rad u međunarodnom časopisu (M23)

Stojanović, G., Ickovski, J., Đorđević, A., Petrović, G., Stepić, K., Palić, I., & Stamenković, J. (2020). The first report on chemical composition and antimicrobial activity of *Artemisia scoparia* Waldst. et Kit. extracts. Natural Product Communications, 15(3), 1934578X20915034. <https://doi.org/10.1177/1934578X20915034>

Ickovski, J., Stepić, K., & Stojanović, G. (2020). Composition of essential oils and headspace constituents of *Artemisia annua* L. and *A. scoparia* Waldst. et Kit.-Short communication. Journal of the Serbian Chemical Society, 85(12), 1565-1575. <https://doi.org/10.2298/JSC200727061I>

Ickovski, J., Jovanović, O., Zlatković, B., Đorđević, M., Stepić, K., Ljupković, R., & Stojanović, G. (2021). Variations in the composition of essential oils of selected *Artemisia* species as a

function of soil type. Journal of the Serbian Chemical Society, 86(12), 1259-1269. <https://doi.org/10.2298/JSC210803094I>

Stepić, K., Ljupković, R., Zarubica, A. R., Đorđijevski, S., Matović, B., Krstić, J. B., & Bojić, A. (2022). Novel composite based on zirconia and graphite. First results of application for synthetic dyes removal. Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia, 67(2), 23-43. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2022.2.02>

Vasić Jovev, M., Ljupković, R., Stepić, K., Ranđelović, M., Marinković, M., & Zarubica, A. (2025). The effect of synthesis process parameters on the physico-chemical properties and photocatalytic activity of pristine and ZrO₂-doped TiO₂ catalysts. Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia, 70(2), 179-190, 2025. <https://doi.org/10.24193/subbchem.2025.2.12>

Rad u nacionalnom časopisu međunarodnog značaja (M24)

Stepić, K., Kostić, D., Ickovski, J., Palić, I., & Stojanović, G. (2020). Toxicity of essential oils: a brief overview of bioassays. Advanced Technologies. Jan, 9, 71-78. <https://doi.org/10.5937/savteh2002071S>

Stepić, K., Ljupković, R., Ickovski, J., & Zarubica, A. (2021). A short review of titania-graphene oxide based composites as a photocatalysts. Adv. Technol, 10, 51-60. <https://doi.org/10.5937/savteh2102051S>

Radovi u časopisu od nacionalnog značaja (M53)

Vasić Jovev, M., Krstić, A., Ranđelović, M., Ljupković, R., Stepić, K., & Zarubica, A. (2023). TiO₂-CeO₂ based composite materials and their application in photocatalysis: A short review. Chemia Naissensis, 6(1), 1–17. <https://doi.org/10.46793/ChemN6.1.01VJ>

Stankov Jovanović, V., Stepić, K., Jovanović, T., Ćirić, S., Ljupković, R., Ickovski, J., & Marković, M. (2024). Traditional ethnobotanical applications of *Melissa officinalis* for Niš district. Chemia Naissensis, 7(1), 27–39. <https://doi.org/10.46793/chemn7.1.27sj>

Ickovski, J., Ćirić, S., Stepić, K., Ljupković, R., Đorđević, A., Marković, M., & Stankov Jovanović, V. (2025). The scent of tradition: An ethnobotanical story of chamomile in the Niš District. *Etnobotanika*, 5, 135. <https://doi.org/10.46793/etnbot25.135i>

Predavanje po pozivu sa međunarodnog skupa, štampano u izvodu (M32)

Ljupković, R., Stepić, K., Ickovski, J., & Zarubica, A. (2021, October 28–30). Composites of graphene-oxide and titania as promising photocatalysts for organic pollutants degradation. In *Book of Abstracts of the 2nd Scientific Conference for Critical Environmental Issues of the Western Balkan Countries* (Štip, North Macedonia). ISBN 978-608-244-826-8.

Marinović-Cincović, M., Krstić, M., Samaržija-Jovanović, S., Stepić, K., Ćirić, S., Jovanović, V., & Jovanović, T. (2025). Modified urea-formaldehyde resins as dye adsorbents. In *RAD 2025: 13th International Conference on Radiation in Natural Sciences, Medicine, Engineering, Technology and Ecology: Book of Abstracts*. RAD Centre. <https://doi.org/10.21175/rad.abstr.book.2025.16.12>

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34)

Ickovski, J., Stepić, K., Stojković, M., Palić, I., & Stojanović, G. (2018, September 13–16). Chemical composition and antioxidant activity of the essential oil of *Artemisia alba* Turra. In *Book of abstracts of the 49th International Symposium on Essential Oils (ISEO2018)* (PP87, p. 1). *Facta Universitatis: Series Physics, Chemistry and Technology*, 16(1, Special Issue). Niš, Serbia. <http://casopisi.junis.ni.ac.rs/index.php/FUPhysChemTech/article/view/4177>

Ickovski, J., Stepić, K., Palić, I., & Stojanović, G. (2018, September 13–16). Differences in the volatile profile of *Artemisia scoparia* Waldst. & Kit. after a prolonged storage period. In *Book of abstracts of the 49th International Symposium on Essential Oils (ISEO2018)* (PP86, p. 1). *Facta Universitatis: Series Physics, Chemistry and Technology*, 16(1, Special Issue). Niš, Serbia. <http://casopisi.junis.ni.ac.rs/index.php/FUPhysChemTech/article/view/4176>

Ickovski, J., Stepić, K., Petrović, G., Đorđević, A., Palić, I., & Stojanović, G. (2019, June 20–23). Chemical composition and antimicrobial activity of diethyl ether and ethyl acetate extracts of *Artemisia scoparia* Waldst. et Kit. In *Programme and book of abstracts of the 13th*

Symposium on the Flora of Southeastern Serbia and Neighbouring Regions (Stara planina, Serbia).

Stepić, K., Ickovski, J., Palić, I., Đorđević, A., Ljupković, R., & Stojanović, G. (2019, June 20–23). Chemical composition of *Satureja kitaibelii* Wierzb. ex Heuff. essential oils from Serbia during different stages of vegetative development. In Programme and book of abstracts of the 13th Symposium on the Flora of Southeastern Serbia and Neighbouring Regions (Stara planina, Serbia).

Ickovski, J., Ćirić, S., Đorđević, A., Stepić, K., Ljupković, R., Marković, M., & Stankov Jovanović, V. (2025, June 11–15). Ethnopharmacological applications of *Salvia officinalis* L. in the Niš district: Traditional use in oral health disorders. In Book of abstracts of the 11th International Conference “Modern trends in science” FMNS-2025 (pp. 155–156). Blagoevgrad, Bulgaria.

Ickovski, J., Jovanović, O., Zlatković, B., Đorđević, M., Stepić, K., Ljupković, R., & Stojanović, G. (2022, June 26–29). Correlation between the essential oils' composition and the geographical distances of selected *Artemisia* species growth sites' - Mantel test. In Abstracts of the 14th Symposium on the Flora of Southeastern Serbia and Neighbouring Regions (p. 150). Kladovo, Serbia. <http://www.sfses.com/docs/14th-SFSES-Abstracts.pdf>

Ćirić, S., Ickovski, J., Stepić, K., Ljupković, R., Đorđević, A., Marković, M., & Stankov Jovanović, V. (2025, June 26–28). Wild fruits as a culinary and medicinal resource: Ethnobotanical research for Niš District. In Book of abstracts of the Third Conference about medicinal and wild-growing edible plants (pp. 119–121). Pirot, Serbia. <https://doi.ub.kg.ac.rs/2025/903786-2-3/>

Ćirić, S., Ickovski, J., Stepić, K., Ljupković, R., Đorđević, A., Marković, M., & Stankov Jovanović, V. (2025, June 26–28). Traditional use of wild aromatic herbs and spices in southeastern Serbia. In Book of abstracts of the Third Conference about medicinal and wild-growing edible plants (pp. 116–119). Pirot, Serbia. <https://doi.ub.kg.ac.rs/2025/903786-2-3/>

Ickovski, J., Ćirić, S., Ljupković, R., Stepić, K., Đorđević, A., Marković, M., & Stankov Jovanović, V. (2025, June 26–28). *Mentha piperita* L. in the context of urban ethnobotany: A

case study from the Niš District. In Book of abstracts of the Third Conference about medicinal and wild-growing edible plants (pp. 113–116). Pirot, Serbia. <https://doi.ub.kg.ac.rs/2025/903786-2-3/>

Ickovski, J., Ćirić, S., Ljupković, R., Stepić, K., Đorđević, A., Marković, M., & Stankov Jovanović, V. (2025, June 26–28). The scent of tradition: An ethnobotanical story of chamomile in the Niš District. In Book of abstracts of the Third Conference about medicinal and wild-growing edible plants (pp. 110–113). Pirot, Serbia. <https://doi.ub.kg.ac.rs/2025/903786-2-3/>

Ljupković, R., Ćirić, S., Stepić, K., Ickovski, J., Đorđević, A., Marković, M., & Stankov Jovanović, V. (2025, June 26–28). Ethnobotanical insights into the use of the plants from genus *Thymus* in the Niš District of southeastern Serbia. In Book of abstracts of the Third Conference about medicinal and wild-growing edible plants (pp. 107–110). Pirot, Serbia. <https://doi.ub.kg.ac.rs/2025/903786-2-3/>

Ljupković, R., Ćirić, S., Stepić, K., Ickovski, J., Đorđević, A., Marković, M., & Stankov Jovanović, V. (2025, June 26–28). Traditional use of wild garlic (*Allium ursinum*) in southeastern Serbia: An ethnobotanical survey from the Niš District. In Book of abstracts of the Third Conference about medicinal and wild-growing edible plants (pp. 104–107). Pirot, Serbia. <https://doi.ub.kg.ac.rs/2025/903786-2-3/>

Đorđević, A., Petrović, G., Jovana Ickovski, , Ljupković, R., Stamenković, J., Ćirić, S., & Stepić, K. (2025). Antimicrobial activity of *Hypericum barbatum* Jacq. essential oil. 11th International Conference “Modern Trends in Science” FMNS-2025.

Stepić, K., Ljupković, R., Ickovski, J., Ćirić, S., Đorđević, A., Jovanović, T., & Zarubica, A. (2025). Biosorption of industrial dyes by the dried and inactivated lichen *Usnea barbata*. In 11th International Conference “Modern Trends in Science” FMNS-2025.

Ljupković, R., Stepić, K., Ickovski, J., Đorđević, A., Ćirić, S., Jovanović, T., & Zarubica, A. (2025). Composites of graphite oxide and metal oxides for photocatalytic use. In 16th Symposium “Novel Technologies and Economic Development”.

Radovi sa konferencija od nacionalnog značaja štampani u izvodu (M64)

Ickovski, J., Stepić, K., Palić, I., & Stojanović, G. S. (2018). Chemical composition of hexane extract of *Artemisia scoparia* Waldst. et Kit. In Programme and book of abstracts of the 6th Conference of Young Chemists of Serbia. Belgrade, Serbia.

Stepić, K., Jovanović, S., & Palić, I. (2018). Chemical composition of the essential oil of *Lavandula angustifolia* Mill. In Šesta konferencija mladih hemičara Srbije / Sixth Conference of the Young Chemists of Serbia.

Izjave o autorstvu

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом:


КОМПОЗИТНИ МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗИ МЕТАЛНИХ ОКСИДА И ДЕРИВАТА ГРАФИТА: СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивала на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредила ауторска права, нити злоупотребила интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 23.03.2026. године

Потпис аутора дисертације:


Катарина Д. Степић

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов докторске дисертације:

**КОМПОЗИТНИ МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗИ МЕТАЛНИХ ОКСИДА И
ДЕРИВАТА ГРАФИТА: СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И
ПРИМЕНА**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предала за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 23.03.2026. године

Потпис аутора дисертације:



Катарина Д. Степић

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

КОМПОЗИТНИ МАТЕРИЈАЛИ НА БАЗИ МЕТАЛНИХ ОКСИДА И ДЕРИВАТА ГРАФИТА: СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ПРИМЕНА

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- 3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)**
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 23.03.2026. године

Потпис аутора дисертације:

Катарина Степић

Катарина Д. Степић