

**59. srečanja mladih raziskovalcev Slovenije 2025**

**UČINKOVITOST RAZGRADNJE ORGANSKIH BARVIL POD UV SVETLOBO Z  
UPORABO PROSTEGA IN IMOBILIZIRANEGA TiO<sub>2</sub>**

Raziskovalno področje: KEMIJA IN KEMIJSKA TEHNOLOGIJA

II. gimnazija Maribor

Maj Matevž Kušter

Mentor: Natalija Jančič

Raziskovalna naloga

Maribor, april 2025

# KAZALO VSEBINE

POVZETEK .....	VI
ABSTRACT.....	VII
ZAHVALA.....	VIII
1. UVOD .....	1
1.1 Namen, hipoteze in cilji .....	3
2 TEORETIČNI DEL.....	5
2.1 Organska barvila .....	5
2.1.1 Uporaba barvil v tekstilni industriji .....	5
2.1.2 Zgradba.....	5
2.1.3 Metiloranž .....	6
2.1.4 Metilensko modrilo .....	7
2.2 Kemijska razgradnja organskih barvil pod UV svetlobo s TiO <sub>2</sub> .....	7
2.2.1 Struktura TiO <sub>2</sub> .....	8
2.2.2 Nanodelci TiO <sub>2</sub> .....	9
2.2.3 Uporaba TiO <sub>2</sub> .....	9
2.2 Delovanje TiO <sub>2</sub> kot katalizatorja pri fotokatalitičnih reakcijah .....	10
2.2.1 Titanov dioksid vezan v alginatnih nosilcih.....	11
2.3 UV svetloba.....	12
3 METODE DELA.....	14

3.1 UV-Vis spektrofotometrija.....	14
4. EKSPERIMENTALNI DEL.....	16
4.1 Kemikalije in laboratorijska oprema.....	16
4.1.1 Kemikalije.....	16
4.1.2 Laboratorijska oprema.....	16
4.2 Priprava organskih barvil.....	16
4.3 Eksperimenti razgradnje barvil s prostim TiO <sub>2</sub> pod vplivom UV svetlobe.....	17
4.3.1 Priprava raztopin s prostim TiO <sub>2</sub> .....	17
4.3.2 Obsevanje z UV svetlobo.....	18
4.4 Eksperimenti razgradnje barvil z imobiliziranim TiO <sub>2</sub> pod vplivom UV svetlobe.....	19
4.4.1 Imobilizacija titanovega dioksida z alginatnimi nosilci.....	19
4.5 Merjenje absorbance.....	20
4.6 Regeneracija titanovega dioksida.....	21
4.6.1 Regeneracija titanovega dioksida z izhlapevanjem topila.....	21
4.6.2 Regeneracija TiO <sub>2</sub> s centrifugiranjem.....	21
5. REZULTATI IN RAZPRAVA.....	23
5.1 Razgradnja organskih barvil s prostim TiO <sub>2</sub> .....	23
5.1.1 Primerjava razgradnje metiloranža in metilenskega modrila.....	25
5.1.4 Možne napake in odstopanja.....	27
5.2 Razgradnja organskih barvil z imobiliziranim TiO <sub>2</sub> .....	27

5.3 Regeneracija titanovega dioksida .....	28
5.3.1 Regeneracija TiO <sub>2</sub> z izparevanjem .....	28
5.3.2 Regeneracija TiO <sub>2</sub> s centrifugiranjem .....	30
5.3.3 Primerjava učinkovitosti metod regeneracije .....	30
5.3.4 Možne napake in dostopanja .....	31
5.4 Možna širitev raziskave na mešanice barvil .....	32
6. DRUŽBENA ODGOVORNOST .....	33
7. ZAKLJUČEK .....	34
8. VIRI IN LITERATURA .....	36
8.1 Bibliografija .....	36
8.2 Viri slik .....	42
PRILOGE .....	44

## KAZALO SLIK

Slika 1: Kemijska struktura različnih kromoforjev (ResearchGate, brez datuma) .....	6
Slika 2: Strukturna formula metiloranža (Indiamart, brez datuma) .....	6
Slika 3: Strukturna formula metilenskega modrila (Chem-Impex International, brez datuma).	7
Slika 4: Slika 4: Kristalna struktura rutila in anataza (Diebold, 2003, stran 67, prevedeno) .....	8
Slika 5: Prikaz osnovnih korakov v mehanizmu fotokatalize s polprevodnikov TiO <sub>2</sub> (Dong et al., 2015).....	12
Slika 6: Prikaz valovnih dolžin UV svetlobe v elektromagnetnem spektru (LibreTexts, brez datuma, prevedeno).....	14
Slika 7: Barvno kolo (Reusch, 2013).....	15
Slika 8: Barvila pred pričetkom eksperimenta (lasten vir) .....	19
Slika 9: Nastavitev eksperimenta fotokatalize s prostim TiO <sub>2</sub> (lasten vir).....	19
Slika 10: Alginatni nosilci (lasten vir).....	21
Slika 11: Vzorec metiloranža in metilenskega modrila pred in po eksperimentu fotokatalize s prostim TiO <sub>2</sub> (lasten vir).....	26
Slika 12: Rastopine metiloranža z dodanim z izhlapevanjem regeneriranega TiO <sub>2</sub> (lasten vir) .....	30

## KAZALO GRAFOV

Graf 1: Učinkovitost razgradnje metiloranža (oranžna črta) in metilenskega modrila (modra črta) z meritvami učinkovitosti razgradnje metiloranža v kontrolni skupini (vijolična črta)...	25
Graf 2: Končni učinkovitosti razgradnje za metilensko modrilo (moder stolpec) in metiloranž (oranžen stolpec) po 120 min obsevanja z UVB svetlobo.....	26
Graf 3: Učinkovitost razgradnje metiloranža (oranžna črta) z uporabo prostega TiO <sub>2</sub> in z uporabo regeneriranega TiO <sub>2</sub> z izhlapevanjem (rumena črta) ter centrifugiranjem (zelena črta) .....	29
Graf 4: Končna učinkovitost razgradnje za oba poskusa regeneracije, z izhlapevanjem (rumen stolpec) in s centrifugiranjem (zelen stolpec).....	31

## KAZALO TABEL

Tabela 1: Razporeditev barvnih raztopin in TiO <sub>2</sub> pri eksperimentu fotokatalize .....	19
---	----

## POVZETEK

V raziskovalni nalogi smo preučevali vpliv UV svetlobe in titanovega dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) kot fotokatalizatorja na razgradnjo organskih barvil v odpadnih vodah. Organska barvila, ki se pogosto uporabljajo v tekstilni industriji, predstavljajo pomemben okoljski problem zaradi svoje obstojnosti in toksičnosti. Preizkusili smo razgradnjo dveh barvil, metiloranža in metilenskega modrila, pri čemer smo primerjali učinkovitost prostega  $\text{TiO}_2$  in  $\text{TiO}_2$ , imobiliziranega v alginatnih nosilcih. Eksperimente smo izvedli z obsevanjem vzorcev z UVB svetlobo, učinkovitost razgradnje pa smo spremljali z UV-Vis spektrofotometrijo. Rezultati so pokazali, da prosti  $\text{TiO}_2$  učinkovito razgrajuje barvila, pri čemer je razgradnja metiloranža potekala hitreje kot razgradnja metilenskega modrila, kar pripisujemo razliki v njuni kemijski strukturi. Nasprotno pa se je imobiliziran  $\text{TiO}_2$  izkazal za manj učinkovitega, kar nakazuje na omejeno difuzijo barvila do aktivnih mest katalizatorja. Dodatno smo raziskali možnost regeneracije  $\text{TiO}_2$  in ugotovili, da je metoda centrifugiranja učinkovitejša od metode izhlapevanja topila, saj bolje ohranja aktivne lastnosti katalizatorja. Naša raziskava potrjuje potencial fotokatalitične razgradnje organskih barvil s  $\text{TiO}_2$ , vendar hkrati poudarja potrebo po nadaljnjih izboljšavah, zlasti pri uporabi imobiliziranih katalizatorjev.

Ključne besede: fotokataliza, titanov dioksid, UV svetloba, metiloranž, metilensko modrilo, razgradnja barvil, imobilizacija  $\text{TiO}_2$ , regeneracija katalizatorja, odpadne vode

## ABSTRACT

In this research paper, we investigated the impact of UV light and titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) as a photocatalyst on the degradation of organic dyes in wastewater. Organic dyes, commonly used in the textile industry, pose a significant environmental problem due to their persistence and toxicity. We tested the degradation of two dyes, methyl orange and methylene blue, comparing the effectiveness of free TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> immobilized in alginate carriers. The experiments were conducted by irradiating the samples with UVB light, and the degradation efficiency was monitored using UV-Vis spectrophotometry. The results showed that free TiO<sub>2</sub> effectively degrades the dyes, with the degradation of methyl orange occurring faster than the degradation of methylene blue, which we attribute to the difference in their chemical structures. In contrast, immobilized TiO<sub>2</sub> proved to be less effective, indicating limited diffusion of the dye to the active sites of the catalyst. Additionally, we explored the possibility of regenerating TiO<sub>2</sub> and found that the centrifugation method was more effective than the solvent evaporation method, as it better preserved the catalyst's active properties. Our research confirms the potential of photocatalytic degradation of organic dyes with TiO<sub>2</sub>, but also highlights the need for further improvements, particularly in the use of immobilized catalysts.

Keywords: photocatalysis, titanium dioxide, UV light, methyl orange, methylene blue, dye degradation, TiO<sub>2</sub> immobilization, catalyst regeneration, wastewater

## ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem svoji mentorici, profesorici, Nataliji Jančič za vso strokovno pomoč, nasvete in podporo pri nastajanju te raziskovalne naloge. Njeno vodstvo in povratne informacije so mi bile v veliko pomoč pri oblikovanju in izvedbi raziskave. Prav tako se ji zahvaljujem za njeno prijaznost, potrpežljivost in tehnično podporo pri eksperimentalnem delu. Njena pomoč pri delu v laboratoriju je bila nepogrešljiva in mi je omogočila nemoteno izvedbo poskusov.

Hkrati se zahvaljujem Cinkarni Celje, za donacijo titanovega dioksida, ki smo ga potrebovali za izvedbo raziskave.

# 1. UVOD

Odpadne vode, ki vsebujejo organska barvila, predstavljajo vse večji okoljski izziv zaradi njihove obstojnosti, toksičnosti in negativnega vpliva na vodne ekosisteme. Tekstilna industrija je eden največjih onesnaževalcev, saj pri barvanju tekstila letno proizvede ogromne količine odpadnih voda, ki vsebujejo različna sintetična barvila. Ocenjuje se, da se v okolje vsako leto sprosti od 2 % do 20 % proizvedenih barvil, saj se ne vežejo v celoti na tkanine (Prelog, Tavčer, 2017).

Problem onesnaženja z barvili ni zgolj estetski – barvila lahko zmanjšajo prosojnost vode, kar vpliva na proces fotosinteze vodnih rastlin in zmanjša količino razpoložljivega kisika v vodi. Poleg tega številna barvila vsebujejo aromatske in azo spojine, ki so lahko kancerogene, mutagene in strupene za vodne organizme ter ljudi. Zaradi njihove kompleksne kemijske sestave so ta barvila pogosto odporna na biološko razgradnjo, kar pomeni, da klasične metode čiščenja odpadnih voda, kot so biološke čistilne naprave, niso dovolj učinkovite (Adawiah et al., 2021).

Raziskave so pokazale, da so napredni oksidacijski procesi, zlasti fotokataliza s titanovim dioksidom ( $\text{TiO}_2$ ) pod UV svetlobo, učinkovita metoda za razgradnjo organskih onesnaževal.  $\text{TiO}_2$  deluje kot katalizator, ki ob prisotnosti UV svetlobe pospeši razgradnjo kompleksnih organskih molekul v enostavnejše in manj škodljive spojine, kot sta ogljikov dioksid in voda. Vendar pa uporaba  $\text{TiO}_2$  v praksi še vedno prinaša izzive, kot so njegova težavna regeneracija, omejena učinkovitost pri različnih vrstah barvil in potreba po optimizaciji pogojev za doseganje najvišje učinkovitosti (Schneider et al., 2014).

Zaradi problematike onesnaženja voda z organskimi barvili smo raziskovali njihovo razgradnjo s fotokatalizo. Preučevali smo učinkovitost razgradnje metiloranža in metilenskega modrila z uporabo prostega in imobiliziranega  $\text{TiO}_2$  pod UV svetlobo.

Titanov dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) smo izbrali zaradi njegovih fotokatalitičnih lastnosti: pod vplivom UV svetlobe sprošča reaktivne kisikove vrste (superoksidne in hidroksidne radikale), ki učinkovito razgrajujejo organske spojine na vodo in ogljikov dioksid.  $\text{TiO}_2$  je stabilen, netoksičen in

omogoča regeneracijo, vendar njegova praktična uporaba zahteva izboljšave, zlasti pri ločevanju iz vode, kar smo upoštevali pri imobilizaciji katalizatorja in njegovi regeneraciji (Dornik, 2005).

Trenutno se za odstranjevanje teh barv uporabljajo predvsem fizikalno-kemijske metode, kot so koagulacija in flokulacija, kjer se z uporabo kemikalij destabilizirajo barvila, vendar je učinkovitost omejena pri topnih barvilih (Yaseen & Scholz, 2019). Ena izmed metod je tudi adsorbpcija z aktivnim ogljem, ki je učinkovita za širok spekter organskih barvil, vendar je finančno neugodna in potrebna redne regeneracije (Crini, 2006). Učinkovite so tudi tehnike nanofiltracije in reverzne osmoze, vendar ustvarjajo koncentrirane odpadne tokove, ki zahtevajo dodatno obdelavo (Muthukumar & Selvakumar, 2005). Alternative te metode so postopki napredne oksidacije (AOP), Fentonov postopek in ozonacija, ki razgrajujejo barvila na manj škodljive spojine (Gupta & Suhas, 2009). V zadnjih letih pridobiva na pomenu fotokatalitična razgradnja s  $\text{TiO}_2$  pod UV svetlobo, saj omogoča popolno mineralizacijo organskih barvil brez nastanka toksičnih ostankov, tudi v mešanih barvilnih sistemih (Chairungsri et al., 2023).

Čeprav je fotokatalitična razgradnja organskih barvil pod UV svetlobo in z uporabo  $\text{TiO}_2$  še vedno večinoma del laboratorijskih raziskav, se metoda uporablja v pilotnih obratih in polindustrijskih obratih, zlasti v regijah z strogimi okoljskimi predpisi. Večina od teh je razvilo sisteme z imobiliziranim  $\text{TiO}_2$ , kot so steklene kroglice ali keramični nosilci, kar omogoča ponovno uporabo katalizatorja. To so pokazale že prejšnje raziskave, ki so ugotovile do 93,7 odstotno učinkovitost pri razgradnji organskih barvil z uporabo stekel prevlečenih s  $\text{TiO}_2$  pod UV svetlobo, kar kaže velik potencial metode v realnih pogojih. Poleg tega tekstilna industrija v nekaterih državah tovrstne sisteme že preizkuša kot del kombiniranih tehnologij čiščenja odpadnih vod, kjer se fotokataliza povezuje z biološkimi ali filtracijskimi postopki za izboljšano odstranjevanje barvil (Chairungsri et al., 2023).

## 1.1 Namen, hipoteze in cilji

V okviru raziskovalne naloge, smo si zastavili naslednja vprašanja:

- Kako učinkovita je fotokatalitična razgradnja organskih barvil v odpadnih vodah z uporabo  $\text{TiO}_2$  in UV svetlobe?
- Kako se razlikuje učinkovitost razgradnje med prostim in imobiliziranim  $\text{TiO}_2$ ?
- Ali se učinkovitost razgradnje barvila zmanjša z regeneracijo katalizatorja?

Namen raziskovalne naloge je razviti in oceniti učinkovite metode razgradnje organskih barvil v odpadnih vodah s pomočjo  $\text{TiO}_2$  in UV svetlobe. S spreminjanjem eksperimentalnih pogojev želimo ugotoviti, kateri pristop omogoča najhitrejšo in najučinkovitejšo razgradnjo barvil ter hkrati omogoča ponovno uporabo katalizatorja. Tako ta raziskava prispeva k boljšemu razumevanju fotokatalitičnih procesov in njihovega potenciala pri čiščenju industrijske odpadne vode.

Glavni cilj raziskovalne naloge je preučiti razgradnjo organskih barvil v odpadnih vodah pod vplivom UV svetlobe in titanovega dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) kot fotokatalizatorja. Specifični cilji vključujejo:

- Primerjati učinkovitost razgradnje metiloranža in metilenskega modrila s prostim in imobiliziranim  $\text{TiO}_2$ .
- Ugotoviti, kako različne oblike  $\text{TiO}_2$  vplivajo na hitrost in stopnjo razgradnje barvil.
- Preučiti regeneracijo  $\text{TiO}_2$  in določiti najučinkovitejšo metodo za njegovo ponovno uporabo.
- Oceniti okoljski pomen in uporabnost fotokatalitične razgradnje barvil v industrijski praksi.

Pred raziskavo smo si glede na predelano literaturo zastavili naslednje hipoteze:

Hipoteza 1: Obe barvili se bosta s časom razgradili, zaradi tega se bo izmerjena absorbanca s časom manjšala.

Argumentacija hipoteze: Literatura navaja, da organska barvila lahko razpadejo že, ko so izpostavljena samo sončni svetlobi, brez dodanega fotokatalizatorja (Sen et al., 2022). Na podlagi tega predvidevamo, da se bo v našem eksperimentu, kjer je dodan tudi fotokatalizator titanov dioksid in kjer so organska barvila izpostavljena močnejši svetlobi od sončne svetlobe, obe barvili razgradili in da se bo absorbanca, ki je premosorazmerna s koncentracijo barvila v vzorcu, zmanjšala.

Hipoteza 2: Razgradnja metiloranža bo potekala hitreje kot razgradnja metilenskega modrila.

Argumentacija hipoteze: Metiloranž je azobarvilo, medtem, ko je metilensko modrilo heterociklična spojina, ki vsebuje aromatske obročje, kar ga naredi stabilnejšega od metiloranža in bolj odpornega na razgradnjo (Adawiah et al., 2021). Zaradi tega napovedujemo, da bo razgradnja metiloranža potekala hitreje kot razgradnja metilenskega modrila ter, da bomo po določenem času pri metiloranžu dosegli višjo učinkovitost razgradnje kot pri metilenskem modrilu.

Hipoteza 3: Razgradnja barvil bo potekala hitreje, ko bo titanov dioksid umrežen v alginatnih nosilcih.

Argumentacija hipoteze: Takšna metoda, je že bila preučevana v eksperimentu Shiqi Wana in ostalih. V svoji raziskavi so preučevali, kako imobiliziran titanov dioksid v alginatnih nosilcih pripomore k razgradnji organskih barvil v odpadni vodi. Tudi mi bomo uporabili enako metodo, saj imobiliziranje fotokatalizatorja, po njihovi raziskavi, pospeši razgradnjo, zaradi boljše stabilnosti katalizatorja, večji površinski izpostavljenosti in učinkovitejšemu stiku s svetlobo (Wan, 2022). Zaradi tega napovedujemo, da bo razgradnja organskih barvil hitrejša, ko bo titanov dioksid imobiliziran, kot ko bo prost.

## **2 TEORETIČNI DEL**

### **2.1 Organska barvila**

Organska barvila so kemijske spojine, sestavljene iz ogljikovih in vodikovih atomov, ki imajo sposobnost absorbirati določene valovne dolžine vidne svetlobe. Preostale valovne dolžine vidne svetlobe prepuščajo ali odbijajo in jih človeško oko zazna kot barvo. Navadno so pridobljena iz naravnih virov, kot so rastline in živali, pogosto pa so sintetično izdelana v laboratorijih. Spadajo med pogosto uporabljena sredstva v industriji, še posebej v tekstilni industriji, tiskarstvu in kozmetični industriji. Zaradi svoje strukture imajo nizko odpornost na svetlobo, toploto in kemikalije v primerjavi z anorganskimi barvili (Oprčkal, 2014).

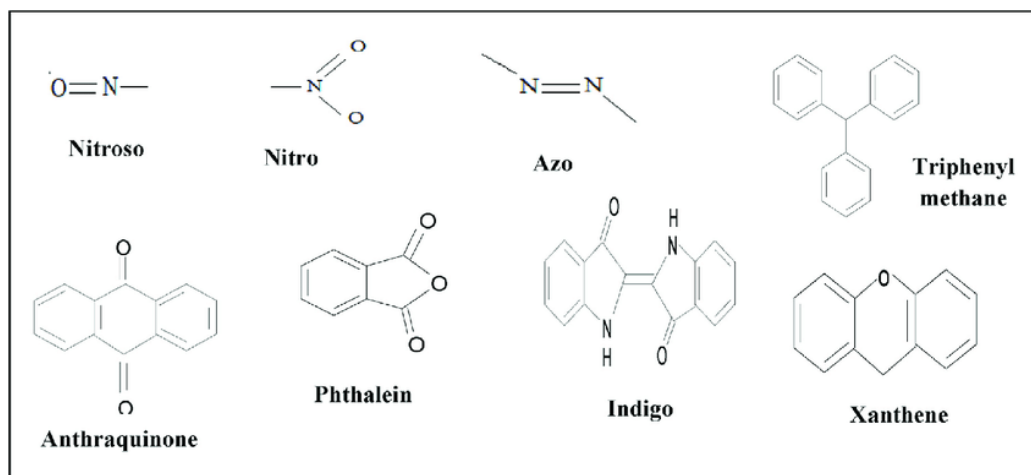
#### **2.1.1 Uporaba barvil v tekstilni industriji**

Organska barvila predstavljajo pomemben del tekstilne industrije, s tem pa tudi enega izmed velikih onesnaževalcev. V tekstilni industriji se uporablja kar 10.000 različnih barv, katerih se letno proizvede kar 700.000 ton, od tega se od 10 % do 25 % barvil izgubi v procesu tekstilne industrije in od 2 % do 20 % je direktno odvrženih v okolje (Prelog, Tavčer, 2017). Glavni vzrok za izgubo barvil je predvsem nepopolna vezava barvila na vlakno (Prelog, Tavčer, 2017; Dornik, 2005). Poleg tega, da tekstilna industrija uporablja različne načine za čiščenje odpadne vode, jo še vedno velika količina konča v naravi.

#### **2.1.2 Zgradba**

Organska barvila so sestavljena iz dveh glavnih komponent, tj. kromofor in auksokrom. Kromofor je funkcionalna skupina, v kateri so delokalizirani elektroni, saj so v skupini konjugirane dvojne vezi. Odgovoren je za določeno barvo barvila, saj delokalizacija elektronov omogoča absorpcijo svetlobe določenih valovnih dolžin. Auksokrom je funkcionalna skupina, ki vpliva na intenzivnost absorpcije kromoforov z odvzemanjem elektronov ali z dodajanjem elektronov, saj deluje kot donor ali akceptor elektronov (International Agency for Research on cancer, 2010). Zato organska barvila razvrstimo glede na strukturo kromofora, kot npr. ksantenska barvila, triarilmetanska barvila, kinonska iminska barvila, in azo barvila.

Slika 1: Kemijska struktura različnih kromoforjev (ResearchGate, brez datuma)

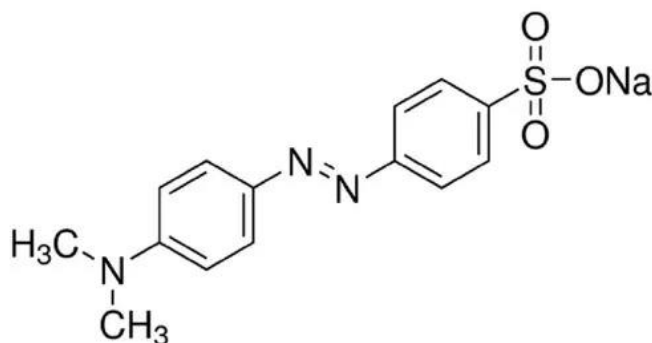


### 2.1.3 Metiloranž

Metiloranž, s kemijsko formulo  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  je organsko barvilo, ki se uporablja v kemijski in v tekstilni industriji. Uporablja se kot indikator pH, saj se v kislem obarva rdeče, v bazičnem pa rumeno. V tekstilni industriji se uporablja večinoma za barvanje, pogosto pa se uporablja tudi kot merilnik pH (Oladosu, 2022).

Azo skupina (-N=N-) deluje kot kromofor, ki mu daje značilno oranžno barvo. Zaradi njegove enostavne zgradbe in male molekulske mase pa ga lahko zelo hitro razgradimo (Nandhini, Mythili, 2019).

Slika 2: Strukturna formula metiloranža (Indiamart, brez datuma)

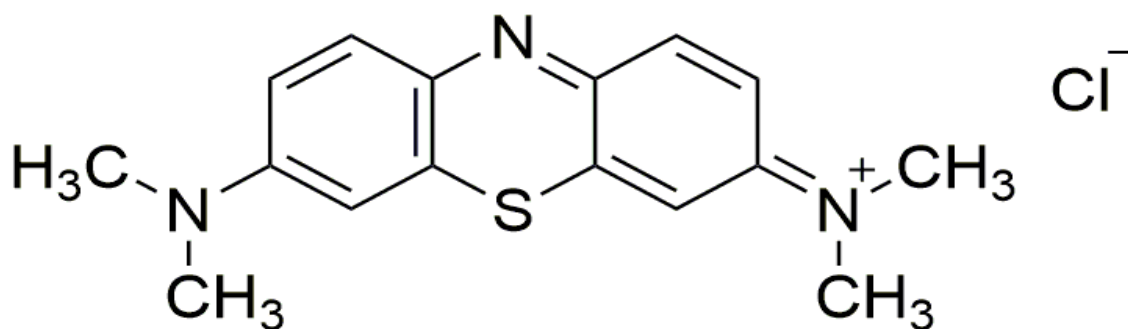


#### 2.1.4 Metilensko modrilo

Metilensko modrilo oz. metilensko modra, s kemijsko formulo  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ , je organsko barvilo, ki se pogosto uporablja v medicini, biologiji, kemiji in pa predvsem v tekstilni industriji (BloomTech, 2022). Zaradi svojih kemijskih lastnosti se uporablja tudi kot indikator pH, kjer se v kislem obarva zeleno, v nevtralnem modro, v bazičnem pa dobi intenzivno modro barvo.

Je heterociklična aromatska spojina in vsebuje kromofor tiazinski obroč (6-delni obroč sestavljen iz ogljika, dušika in žvepla). Ta obroč je povezan z enojnimi in dvojnimi vezmi. Prav ta konjugacija dvojnih vezi v obroču je odgovorna za značilno modro barvo, vsebnost aromatskih obročev pa omogoča večjo odpornost proti razgradnji (PubChem, brez datuma).

Slika 3: Strukturna formula metilenskega modrila (Chem-Impex International, brez datuma)



#### 2.2 Kemijska razgradnja organskih barvil pod UV svetlobo s TiO<sub>2</sub>

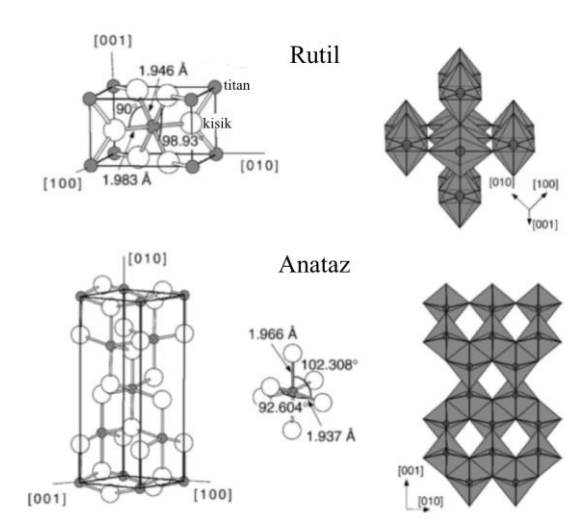
Titanov dioksid je ionska anorganska spojina, sestavljena iz titanovih(IV) ionov in oksidnih anionov, ki so povezani v kristalno mrežo. Zaradi tega se v naravi pojavi v različnih kristalnih oblikah; najpomembnejši so rutil, anataz in brukit. Rutil je najpogostejša stabilna oblika. Anataz je manj stabilna oblika, ki je značilna po fotokatalitičnih sposobnostih. Brukit se uporablja redko (Kewei, 2024).

Kristalni strukturi rutila in anataza omogočata visoko optično aktivnost, zaradi česar je titanov dioksid uporaben v številnih aplikacijah, kot npr. za fotokatalizo, sončne celice in kot anodni material v litij-ionskih baterijah. Titanovi atomi so obdani z oktaedri kisikovih atomov; to prispeva k stabilnosti in funkcionalnosti spojine (Kewei, 2024; Wiki FKKT, 2023).

## 2.2.1 Struktura TiO<sub>2</sub>

V vseh treh najpogostejših strukturah, omenjenih zgoraj, ima titan oktaedrično geometrijo in je vezan na šest oksidnih anionov, oksidi pa so vezani na tri titanove centre. Kristalna struktura rutila je tetragonalno simetrična, medtem ko sta anataz in brukit ortorombična. Samo rutil in anataz se uporabljata pri aplikaciji titanovega dioksida pri fotokatalizi. V vsaki strukturi sta dve vezi med titanovimi in kisikovimi ioni na vrhovih oktaedra nekoliko daljši. Pri anatazu je opaziti precejšnje odstopanje od kota 90°. Pri rutilu sosednji oktaedri delijo en vogal vzdolž smeri tipa  $\langle 110 \rangle$ <sup>1</sup>, kar pomeni da je smer gibanja eno enoto v x-osi in eno enoto po y-osi, medtem ko premika v z-osi ni. Zloženi so tako, da se njihova dolga os izmenično obrača za 90° (Kittel, 2005). Pri anatazu vogalno povezani oktaedri tvorijo (001)<sup>2</sup> ravnine, kar označuje, da je ravnina pravokotna na os z in vzporedna z xy-ploščo. Sega v smeri osi x in y, kjer pa nima premikov vzdolž osi z. Te so z robovi povezane z ravnino oktaedrov spodaj (Nix, brez datuma). V vseh treh strukturah TiO<sub>2</sub> zlaganje oktaedrov povzroči nastanek trojno koordiniranih kisikovih atomov (Diebold, 2003, strani: 65-67)

Slika 4: Kristalna struktura rutila in anataza (Diebold, 2003, stran 67, prevedeno)



<sup>1</sup> smer tipa  $\langle 110 \rangle$  - kristalografska smer, opisana z Millerjevimi indeksi, ki natančno določajo smer v tridimenzionalnem prostoru kristalne strukture (Kittel, 2005, strani: 598-600)

<sup>2</sup> ravnina (001) - ravnina, označena z Millerjevimi indeksi, ki označujejo ravnine v kristalni mreži, kjer natančno opišejo njihove orientacije in usmerjenosti (Nix, brez datuma)

### 2.2.2 Nanodelci TiO<sub>2</sub>

Za izvedbo esperimenta smo se odločili uporabiti nanodelce titanovega dioksida, zaradi svojih fotokatalitičnih lastnosti. Nanodelci titanovega dioksida imajo visoko razmerje med površino in prostornino, kar omogoča večjo absorpcijo svetlobe, zaradi večje aktivne površine, kar pa je pri fotokatalitičnih reakcijah ključnega pomena. Hkrati se zaradi tega poveča fotoinduciranost nosilcev naboja na površini. Vse to prispeva k večji fotoreaktivnosti na površini titanovega dioksida in izboljša fotokatalitično aktivnost katalizatorja (Dornik, 2005; Chil, 2017). Nanodelci prav tako izboljšajo dinamiko nosilcev naboja. Izboljšajo delitev in transport nosilcev naboja, tako da zmanjšajo hitrost rekombinacije elektronov in lukenj, kar je ključno za fotokatalitične procese (Dharma et al., 2022).

### 2.2.3 Uporaba TiO<sub>2</sub>

Titanov dioksid je zelo priljubljena spojina, ki jo najdemo v nešteti industrijskih in komercialnih izdelkih. Razlog za priljubljenost so njegove uporabne lastnosti, kot so kemična inertnost, visok odboj svetlobe in netoksičnost. Njegova glavna uporaba je v kozmetiki in izdelkih za osebno nego, kjer se uporablja kot UV-filtrirno sredstvo, saj kaže visoko učinkovitost absorpcije in odbijanja škodljivih UV-žarkov. Posledično ga pogosto najdemo v sončnih kremah, kjer je dobrodošel tudi zaradi visokega lomnega količnika. V teh formulacijah služi dvojnemu namenu zagotavljanju beline in izboljšanju teksture (Dornik, 2005).

V barvah in premazih je TiO<sub>2</sub> glavni pigment, ki daje osupljivo belino, svetlost in odlično prekrivnost. Uporablja se tudi v plastiki za izboljšanje njene trdnosti in videza. V farmacevtski in živilski industriji se imenuje E171 in služi kot barvni dodatek za belilne tablete, bonbone in drugo hrano (Dornik, 2005).

Njegova vloga pri fotokatalizi je zelo pomembna, saj pomaga razgraditi onesnaževala v vodi in zraku. Titanov dioksid je poleg tega zelo pomemben za samočistilne površine, kot so steklo in ploščice, kjer se umazanija odstrani pod svetlobno aktivacijo. Njegov prispevek se razteza na področja elektronike in energetike, saj je zelo pomemben pri fotovoltaičnih celicah, saj omogoča učinkovito pretvorbo svetlobne v električno energijo (Dornik, 2005).

Čeprav se pogosto uporablja, je titanov dioksid sprožil vprašanja o varnosti nanodelcev; to je poleg uporabe v prehrabeni industriji sprožilo nadaljnje raziskave, kjer je IARC (Mednarodna agencija za raziskave raka) prah nanodelcev klasificirala v skupino kancerogenov. To je potrdila študija na miših in podganah, pri katerih je med poskusom vdihavanje prahu nanodelcev vodilo v nastanek raka na dihalih. Podobne učinke so opazili tudi pri ljudeh, ki so na delovnem mestu pogosto izpostavljeni vdihavanju prahu nanodelcev (Dornik, 2005).

## 2.2 Delovanje TiO<sub>2</sub> kot katalizatorja pri fotokatalitičnih reakcijah

Titanov dioksid ima pri fotokatalizi veliko vlogo. Deluje kot fotokatalizator, pri čemer pospeši razgradnjo organskih barvil. Fotokatalitična reakcija se zgodi na površini TiO<sub>2</sub>, kjer jo povzroči absorpcija fotonov s polprevodnikom. Do sedaj se je za najboljši fotokatalizator izkazal ravno titanov dioksid, zaradi svoje visoke fotoreaktivnosti, poleg tega pa je tudi poceni, nestrupen ter fotostabilen (Pawar et al., 2018).

Ko je polprevodniški fotokatalizator izpostavljen svetlobi z zadostno energijo nastanejo medfazne redoks reakcije elektronov in vrzeli. Potek lahko razložimo na spodnji sliki 5 : ko je titanov dioksid osvetljen s svetlobo, ki je enaka ali večja od njegove energijske vrzeli, se zgodi absorpcija fotonov. S tem se elektron vzbudi iz valenčnega pasu v prevodni pas, s čimer nastanejo nosilci naboja, to so elektroni v prevodnem pasu in vrzeli v valenčnem pasu, kar imenujemo elektronsko-vrzeln par, ki je na sliki 5 prikazan s številko 1 (Schneider et al., 2014; Dong et al., 2015). Procese delovanja TiO<sub>2</sub> kot katalizatorja prikazujejo spodnje formule, ki so povzete po Dong et al., 2015:

Nastanek vzbujenega stanja elektrona:  $TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$

Velik del nosilcev se ponovno združi, manjši del nosilcev pa se ujame na površini TiO<sub>2</sub> in omogoča potek nadaljnjih reakcij, ki so na sliki 5 prikazane s številko 2 (Schneider et al., 2014).

Ujetje nosilca naboja za elektron:  $e_{CB}^- \rightarrow e_{TR}^-$

Ujetje nosilca elektrona za vrzel:  $h_{VB}^+ \rightarrow h_{TR}^+$

kjer je:

$e_{TR}^-$  površinsko ujet valenčni elektron

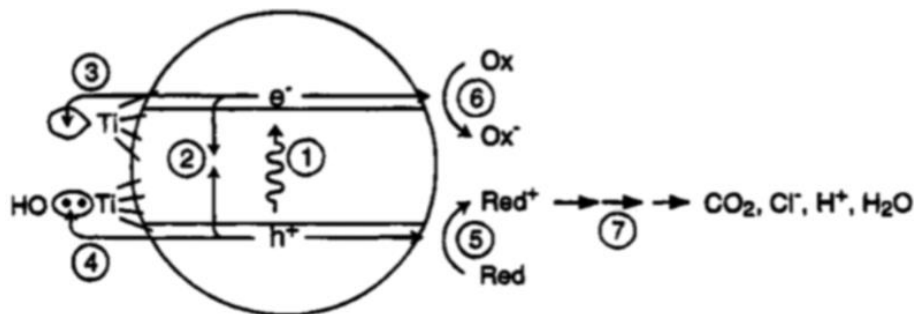
$h_{TR}^+$  površinsko ujeta prevodna vrzel

Na sliki 5 so prikazani nadaljnji procesi. Elektron iz uvodnega pasu se ujame na mestu titanov(IV) ion, kar povzroči nastanek titanovega(III) iona (3), medtem ko se vrzel valenčnega pasu ujame na površinski titanolni skupini (4). Ujeti nosilci sprožijo oksidativne (5) ali reduktivne (6) reakcijske poti, ki vodijo v nastanek superoksidnih in hidroksilnih radikalov, ki razgradijo organsko barvilo v enostavnejše produkte, kot sta voda in ogljikov dioksid (7) (Schneider et al., 2014).

Oksidacija hidroksilov:  $(OH^-)_{ads} + h^+ \rightarrow OH_{ads}$

Protonacija superoksidov:  $O_2^- + OH \rightarrow HOO$

Slika 5: Prikaz osnovnih korakov v mehanizmu fotokatalize s polprevodnikov  $TiO_2$  (Dong et al., 2015)



Vzbujene vrzeli in nastale kisikove spojine, kot je npr. OH (hidroksilni radikal), dalje sodelujejo pri razgradnji organskih barvil v odpadni vodi (Dong et al., 2015).

Razpad organskih barvil z OH:  $RH + OH \rightarrow R + H_2O$

### 2.2.1 Titanov dioksid vezan v alginatnih nosilcih

Za metodo, kjer titanov dioksid imobiliziramo z alginatnimi nosilci, smo se odločili zaradi problema, ki se pojavlja pri čiščenju odpadnih voda. Ta problem je ponovna uporaba in

recikliranje titanovega dioksida, saj ko je ta prost v obliki suspenzije ga je težko ločiti od čistega produkta in ga ponovno uporabiti.

Metoda imobilizacije omogoča lažje ločevanje katalizatorja od čistega produkta. Ko je titanov dioksid ujet v alginatnih nosilcih je aktiven tudi po desetih krogih fotokatalize. Argument za to je, da mrežna struktura alginatnih nosilcev učinkovito imobilizira in dispergira delce titanovega dioksida. Alginatni nosilci pa poleg tega zadržijo dobro zmogljivost katalizatorja z visoko stabilnostjo in odlično reciklabilnostjo (Wan et al., 2022).

Alginatni nosilci na osnovi hidrogelov zagotavljajo stabilno matrico za delce titanovega dioksida, kar omogoča enostavno aktivacijo in ponovno uporabo po fotokatalitičnih procesih. Študija Shiqi Wana in ostalih je pokazala, da te hidrogelne kroglice ohranjajo več kot 95 % fotokatalitične učinkovitosti razgradnje po več ciklih, kar poudarja njihov potencial pri obdelavi odpadnih voda (Wan et al., 2022).

Z uporabo alginatnih nosilcev pa ne le izboljšujemo delovanje titanovega dioksida, temveč tudi prispevamo k okoljski trajnosti. Alginat je biokompatibilen in biorazgradljiv material, kar ga naredi okolju prijazno izbiro za namene fotokatalize (Feng et al., 2009). Poleg tega pa z imobilizacijo dosežemo, da titanov dioksid lažje ponovno uporabimo.

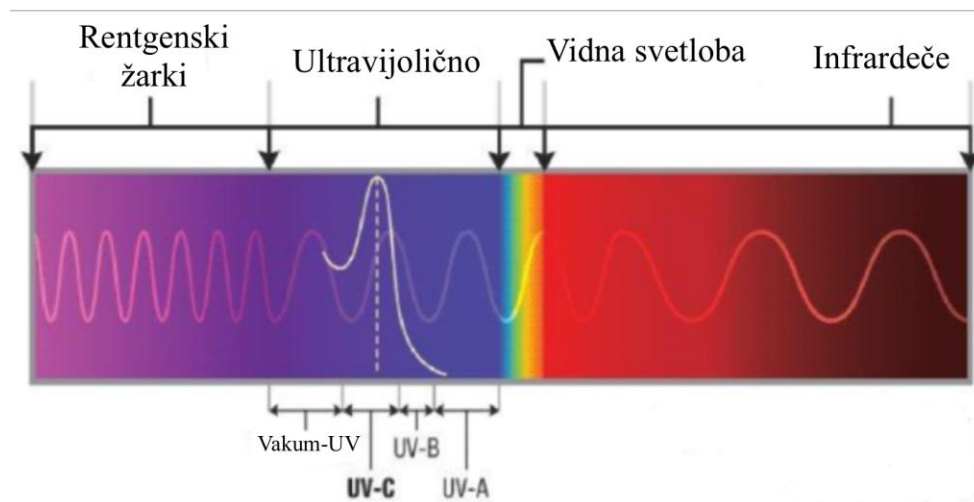
## **2.3 UV svetloba**

Ultravijolično (UV) valovanje je del nevidnega spektra sončne svetlobe. Ima krajšo valovno dolžino in večjo energijo. UV valovanje delimo na tri glavne skupine, to so:

1. UVA, ki ima najdaljšo valovno dolžino (320–420 nm) in predstavlja 95 % vsega UV sevanja, ki doseže Zemljo.
2. UVB, katere valovna dolžina meri 290–320 nm, predstavlja le majhen delež UV sevanja, ki doseže Zemljo (manj kot 5 %).
3. UVC, z najkrajšo valovno dolžino (100–290 nm) in največjo energijo. Večino jo absorbira Zemljin ozonski plašč, zato je le zelo mala količina doseže Zemljino površje (LibreTexts, brez datuma).

Za našo aplikacijo smo se odločili za uporabo UVB svetlobe. V primerjavi z UVA svetlobo omogoča večjo učinkovitost pri aktivaciji kemijskih reakcij, ker ima  $\text{TiO}_2$  energijsko vrzel približno 3,2 eV (anataz), kar pomeni, da je za njegovo učinkovito aktivacijo potrebna svetloba z valovno dolžino pod 387 nm. UVB svetloba se nahaja bližje temu območju kot UVA, kar izboljša fotokatalitično učinkovitost (Dette, 2014). Za še večji donos energije bi lahko uporabili UVC svetlobo vendar se zaradi varnostnih razlogov za to nismo odločili. UVB je zaradi manjše energije tudi manj škodljiva kot UVC svetloba. Povzroči lahko sončne opekline in poškodbe kože, medtem ko lahko UVC svetloba, ki ima več energije, povzroči hude poškodbe celic in tkiv, kot so naprimer hude poškodbe oči (Ledyi, brez datuma).

Slika 6: Prikaz valovnih dolžin UV svetlobe v elektromagnetnem spektru (LibreTexts, brez datuma, prevedeno)



## 3 METODE DE LA

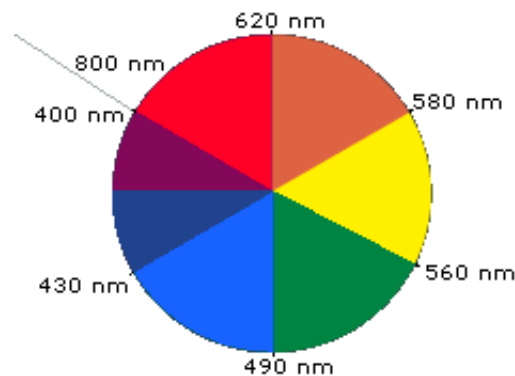
### 3.1 UV-Vis spektrofotometrija

UV-Vis spektrofotometrija temelji na absorpciji ultravijolične (UV) in vidne (Vis) svetlobe določene valovne dolžine s strani molekul v vzorcu. Uporablja se za pridobivanje absorbančnih spektrov spojine v raztopini ali trdni snovi (Mettler Toledo, brez datuma). Opazujemo absorpcijo svetlobne energije ali elektromagnetnega sevanja, ki vzbuja elektrone iz osnovnega stanja v prvo vzbujeno stanje. Ko svetloba prehaja skozi vzorec, molekule absorbirajo fotone, kar povzroči ta preskok (Agilent Technologies, 2021).

Absorpcija svetlobe je specifična in se pojavlja samo pri specifičnih valovnih dolžinah, ki so odvisne od elektronske strukture molekule, kar pomeni, da različne spojine absorbirajo svetlobo pri različnih valovnih dolžinah, kar omogoča identifikacijo in analizo snovi. Območje UV-Vis energije za elektromagnetni spekter pokriva 1,5–6,2 eV, kar se nanaša na območje valovne dolžine 800–200 nm (Agilent Technologies, 2021).

Barvila so spojine, ki absorbirajo svetlobo v vidnem spektru (okoli 400-700 nm). Njihova barva je posledica absorpcije določenih valovnih dolžin svetlobe in prepuščanja preostale svetlobe. Svetlobo, ki jo barvilo absorbira ne bomo videli, temveč bomo videli komplementarno barvo, ki je nasproti v barvnem kolesu (LibreTexts, 2020). Na primer, če barvilo absorbira svetlobo pri 500 nm, kar pomeni zeleno območje, bomo videli rdečo barvo, saj je ta prepuščena in komplementarna zeleni.

Slika 7: Barvno kolo (Reusch, 2013)



Spektrofotometrijo lahko uporabimo za kvantitativno analizo obarvanih vzorcev, ker je izmerjena absorbanca premo sorazmerna z množinsko koncentracijo barvila v raztopini, kot pravi Beer-Lambertov zakon:

$$A = \log_{10} \cdot \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon \cdot b \cdot c$$

kjer je:

$I_0$  jakost vpadne svetlobe

$I$  jakost prepuščene svetlobe

$\varepsilon$  molarni absorpcijski koeficient [ $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ]

$b$  dolžina optične poti kivete [ $cm$ ]

$c$  množinska koncentracija vzorca [ $mol \cdot L^{-1} = M$ ]

Beer-Lambertov zakon torej povezuje koncentracijo vzorca s količino svetlobe, ki jo vzorec absorbira.

## 4. EKSPERIMENTALNI DEL

### 4.1 Kemikalije in laboratorijska oprema

#### 4.1.1 Kemikalije

- 20 % – 22 % suspenzija ultrafinega TiO<sub>2</sub> (Cinkarna Celje, Slovenija),
- NaCl (Honeywell Fluka, Nemčija),
- CaCl<sub>2</sub> (Honeywell Fluka, Nemčija),
- Metiloranž (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>8</sub>NaO<sub>8</sub>S) (Kemika, Hrvaška),
- Metilensko modriilo (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S) (Kemika, Hrvaška),
- deionizirana voda.

#### 4.1.2 Laboratorijska oprema

- analitska tehtnica MS205DU/M (Mettler Toledo, USA),
- žlička,
- merilne bučke (V = 500 mL in 1000 mL),
- čaše (V = 50 mL, 100 mL, 150 mL, 200 mL ),
- merilni valji (V = 100 mL, 500 mL),
- mikro kivete, magnetna mešala Wisd Laboratory Instruments,
- pipeta (V = 5,0 mL),
- kapalke,
- škatla, ovita z aluminijasto folijo, za omogočanje teme pri obsevanju,
- UVB žarnica (Philips, Poljska),
- UV-Vis spektrofotometer SpectroVis Plus (Vernier Software & Technology, ZDA),
- centrifuga (Tehtnica).

### 4.2 Priprava organskih barvil

Za pripravo koncentriranih barvil metiloranža in metilenskega modrila z masno koncentracijo  $5 \frac{mg}{L}$  smo uporabili barvili v prahu, destilirano vodo, merilni valj in 1,0 L bučko. Na analitski

tehtnici smo odmerili 0,050 g posameznega barvila in ju prenesli v 1,0 L merilni bučki. Bučki smo napolnili do oznake, ju premešali ter prekrili z aluminijasto folijo, da se med tem, ko raztopine stojijo, ne bi barvila v raztopinah začela razgrajevati zaradi prisotnosti dnevne svetlobe.

### 4.3 Eksperimenti razgradnje barvil s prostim TiO<sub>2</sub> pod vplivom UV svetlobe

#### 4.3.1 Priprava raztopin s prostim TiO<sub>2</sub>

Titanov dioksid smo zmešali z raztopino barvila v razmerju 0,065 g TiO<sub>2</sub> na 100 mL raztopine barvila s koncentracijo  $5 \frac{mg}{L}$ , ki smo ga določili po študiji Le et al. (2020). Ker titanov dioksid ni bil v obliki čiste snovi, vendar v obliki 20 % do 22 % suspenzije, smo morali izračunati, koliko suspenzije dodati, da dobimo enako količino titanovega dioksida. To smo izračunali po spodnjem računu, kjer smo za koncentracijo suspenzije vzeli sredinsko vrednost 21 %.

$$m(suspenzije) = \frac{m(TiO_2)}{w(suspenzije)} = \frac{0,065 g}{0,21} = 0,31 g,$$

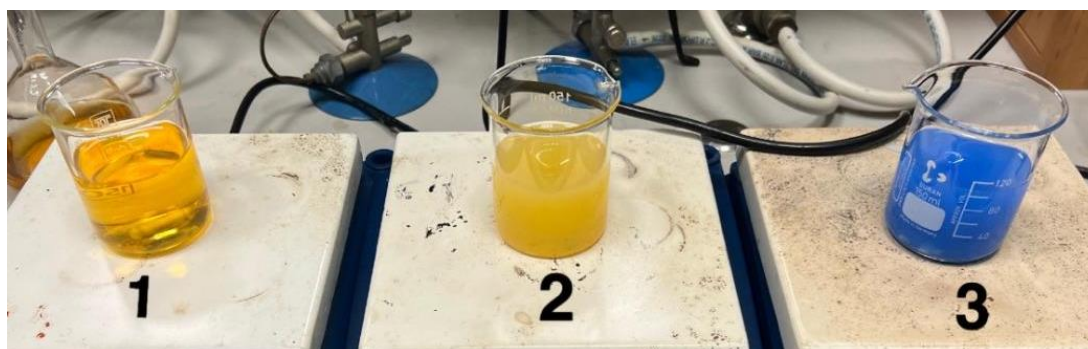
kjer je  $m(TiO_2)$  masa titanovega dioksida v suspenziji in  $w(suspenzije)$  masni delež suspenzije.

V tri 100 mL čaše smo nato z merilnim valjem odmerili 100 mL obeh raztopin barvil, v dve smo dali raztopino metiloranža v zadnjo pa raztopino metilenskega modrila. V eno čašo z raztopino metiloranža in eno metilenskega modrila smo dodali 0,31 g suspenzije titanovega dioksida. Čaša, v katero smo dali samo barvno raztopino, je služila kot kontrolni vzorec.

Tabela 1: Razporeditev barvnih raztopin in TiO<sub>2</sub> pri eksperimentu fotokatalize

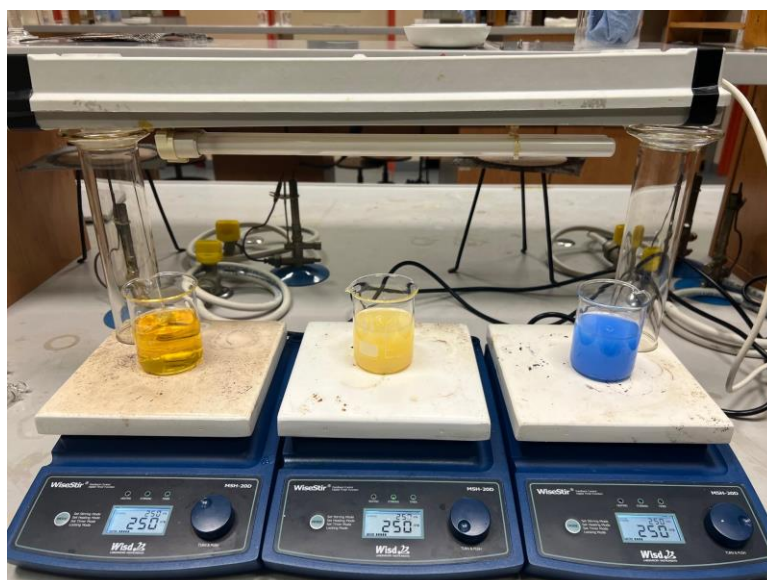
Čaša 1	raztopina metiloranža brez dodane 20 do 22 % suspenzije TiO <sub>2</sub> (kontrolni vzorec)
Čaša 2	raztopina metiloranža + 0,31 g 20 do 22 % suspenzije TiO <sub>2</sub> (eksperimentalni vzorec)
Čaša 3	raztopina metilenskega modrila + 0,31 g 20 do 22 % suspenzije TiO <sub>2</sub> (eksperimentalni vzorec)

Slika 8: Barvila pred pričetkom eksperimenta (lasten vir)



#### 4.3.2 Obsevanje z UV svetlobo

Slika 9: Nastavitev eksperimenta fotokatalize s prostim TiO<sub>2</sub> (lasten vir)



Najprej smo si pripravili tri magnetna mešala in na vsako dali eno od pripravljenih barvnih raztopin. Magnetna mešala smo nastavili na hitrost 250 RPM, ter vse pokrili s škatlo, ovito z aluminijasto folijo za 30 min, da se je v raztopinah vzpostavilo absorpcijsko-desorpcijsko ravnotežje.

Po 30 min smo vzeli prvi vzorec iz vsake čaše (označen kot vzorec 0). Nato smo raztopine izpostavili viru UVB svetlobe (UVB žarnica) ter vse skupaj ponovno pokrili. Na vsakih 10 min smo iz čaš s 5,0 mL pipeto zajemali 3,0 mL vzorce.

Vzorcem iz kontrolne skupine smo absorbanco izmerili takoj, saj ti niso vsebovali titanovega dioksida. Vzorce iz eksperimentalnih skupin smo najprej prenesli v epruvete in vsakemu dodali majhno količino natrijevega klorida (*NaCl*), da bi pospešili sedimentacijo titanovega dioksida. Vzorce smo pustili do naslednjega dne, da se je titanov dioksid čisto posedel, nato pa smo tekočemu delu izmerili absorbanco.

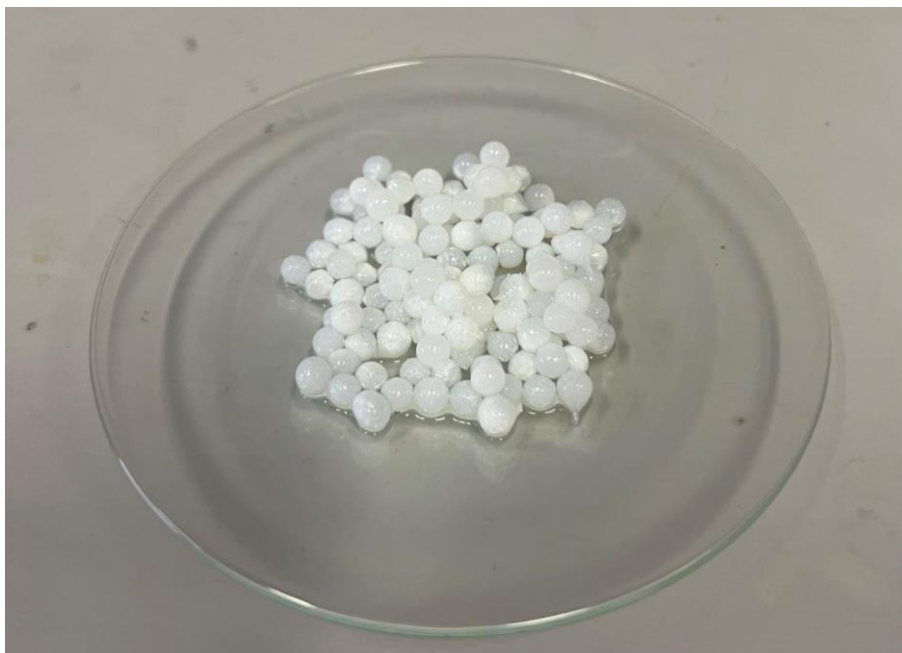
## **4.4 Eksperimenti razgradnje barvil z imobiliziranim $\text{TiO}_2$ pod vplivom UV svetlobe**

### **4.4.1 Imobilizacija titanovega dioksida z alginatnimi nosilci**

V čaši smo zmešali 2,0 g natrijevega alginata, 92,5 mL vode in 7,93 mL  $\text{TiO}_2$ . Vse skupaj smo mešali na magnetnem mešalu, dokler se ni ustvarila homogena suspenzija. Tako smo dobili suspenzijo za nadaljni potek imobiliziranja titanovega dioksida.

Pripravili smo si 2 % raztopino  $\text{CaCl}_2$  (2,0 g  $\text{CaCl}_2$  + 98 mL  $\text{H}_2\text{O}$ ), v katero smo dodajali suspenzijo po kapljicah, da so se oblikovale kroglice.

Slika 10: Alginatni nosilci (lasten vir)



#### 4.5 Merjenje absorbance

Absorbance organskih barvil smo merili z UV-Vis spektrofotometrom, da smo spremljali hitrost razpada barvila. Meritve smo izvedli pri valovni dolžini, kjer je bila absorbance posameznega barvila največja, za metiloranž pri 455,9 nm in za metilensko modrilo pri 661,8 nm. Iz izmerjenih absorbanc smo nato izračunali povprečje vseh treh ponovitev ter iz povprečja nato učinkovitost razgradnje barvila. To smo storili po naslednji formuli:

$$PE(\%) = \frac{A_0 - A_n}{A_0} \cdot 100$$

kjer je:

$A_0$      začetna absorbance barvila (vzorec 0)

$A_n$      absorbance posameznega vzorca, kjer n predstavlja posamezni vzorec

## **4.6 Regeneracija titanovega dioksida**

Za regeneracijo  $\text{TiO}_2$  smo se odločili zaradi njegovega ekološkega pomena. Kot fotokatalizator v procesih razgradnje organskih snovi  $\text{TiO}_2$  ostaja nespremenjen, kar omogoča njegovo ponovno uporabo in zmanjšuje količino odpadkov. S tem ne le ohranjamo dragocene vire, temveč tudi zmanjšujemo potrebo po njihovi proizvodnji ter prispevamo k trajnostnim in okolju prijaznim rešitvam pri čiščenju odpadnih voda.

Kljub temu je regeneracija  $\text{TiO}_2$  tehnično zahtevna zaradi njegove visoke dispergiraniosti in nizke težnje k aglomeraciji ter posedanju. Zaradi majhnih dimenzij delcev je njihova filtracija izredno otežena, saj konvencionalne metode ločevanja ne zagotavljajo zadostne učinkovitosti. Prav tako se lahko pri izparevanju topila spremenijo površinske lastnosti delcev, kar vpliva na njihovo katalitsko delovanje. Za učinkovito centrifugiranje pa je potrebno spremeniti naboj na površini delcev, da se ti lahko združijo v večje agregate in posedejo. Ti izzivi zahtevajo razvoj specifičnih regeneracijskih metod, ki ohranjajo fotokatalitično aktivnost materiala in omogočajo njegovo večkratno uporabo.

Odločili smo se za dva načina regeneracije:

1. Regeneracija z izhlapevanjem topila.
2. Regeneracija s centrifugiranjem.

### **4.6.1 Regeneracija titanovega dioksida z izhlapevanjem topila**

Za regeneracijo smo v izparilnico dodali enako količino titanovega dioksida kot smo ga uporabljali pri eksperimentu razgradnje z UV lučjo, t.j. 0,31 g od 20 % do 22 % suspenzije titanovega dioksida in 100 mL destilirane vode. Izparilnice smo postavili v pečico na 60 °C, dokler ni voda popolnoma izhlapela in nato preostanek sušili do konstantne mase. Ta proces smo ponovili trikrat, da smo dobili tri ponovitve.

### **4.6.2 Regeneracija $\text{TiO}_2$ s centrifugiranjem**

Za regeneracijo s centrifugiranjem smo uporabili enako količino suspenzije  $\text{TiO}_2$ , 0,31 g. Suspenzijo smo zatehtali v čašo dodali 100 mL destilirane vode. Poleg tega, smo dodali 0,5 g

natrijevega klorida, da se je TiO<sub>2</sub> hitreje posedel. Raztopino smo nato prelili v centrifugirke in jih dali v centrifugo za 15 min na  $7000 \frac{\text{obratov}}{\text{min}}$ . Po 15 min smo odstranili epruvete in iz njih izlili supernatant tako, da je ostala samo usedlina titanovega dioksida. Predpostavili smo, da je ves natrijev klorid bil raztopljen v supernatantu in je na dnu epruвет ostal samo TiO<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> smo nato s 100 mL raztopine metiloranža kvantitativno prenesli v 100 mL čašo, da je raztopina bila pripravljena za fotokatalizo pod UV lučjo. To smo ponovili trikrat, da smo dobili tri ponovitve. Eksperiment fotokatalize smo nato ponovili enako kot v prejšnjih poskusih.

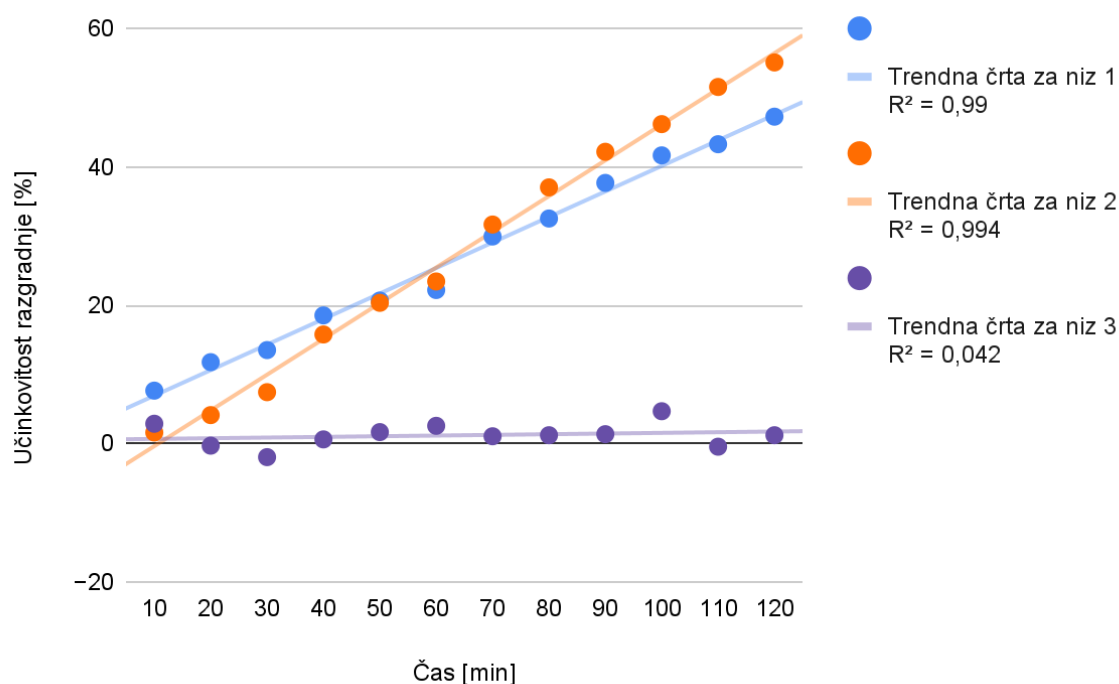
## **5. REZULTATI IN RAZPRAVA**

V tem poglavju so predstavljeni rezultati naših eksperimentov o razgradnji organskih barvil pod vplivom UV svetlobe in  $\text{TiO}_2$  kot fotokatalizatorja. Analizirali smo učinkovitost prostega in imobiliziranega  $\text{TiO}_2$  pri razgradnji metiloranža in metilenskega modrila ter ocenili možnost regeneracije katalizatorja. Rezultati so prikazani v obliki grafov in tabel, ki omogočajo primerjavo med različnimi eksperimentalnimi pogoji. Poleg tega smo pridobljene podatke interpretirali ter jih primerjali z ugotovitvami iz literature, pri čemer smo izpostavili ključne dejavnike, ki vplivajo na učinkovitost fotokatalitične razgradnje.

### **5.1 Razgradnja organskih barvil s prostim $\text{TiO}_2$**

V tem podpoglavju so predstavljeni rezultati razgradnje organskih barvil s prostim  $\text{TiO}_2$  pod vplivom UV svetlobe. Eksperimentalno smo preučevali razgradnjo metiloranža in metilenskega modrila, pri čemer smo barvila izpostavili UVB svetlobi v prisotnosti prostega  $\text{TiO}_2$ . Učinkovitost razgradnje smo spremljali z meritvami absorbance v 10 minutnih časovnih intervalih z uporabo UV-Vis spektrofotometrije. Rezultati so prikazani v grafih, ki omogočajo vpogled v kinetiko razgradnje posameznih barvil, pri čemer smo primerjali hitrost in stopnjo razgradnje ter vpliv strukturnih razlik med preučevanima barviloma.

Graf 1: Učinkovitost razgradnje metiloranža (oranžna črta) in metilenskega modrila (modra črta) z meritvami učinkovitosti razgradnje metiloranža v kontrolni skupini (vijolična črta)



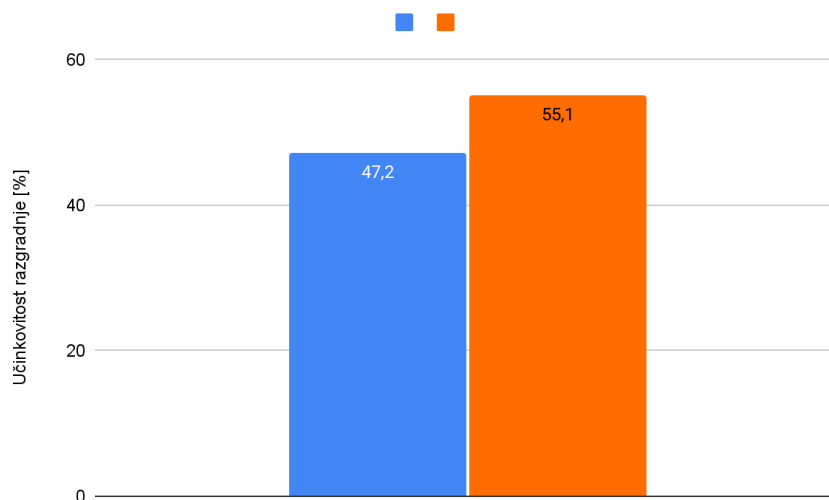
Na podlagi grafa 1 je razvidno, da učinkovitost razgradnje metiloranža (PE, %) narašča s časom. Meritve kažejo na pozitivno linearno odvisnost med učinkovitostjo razgradnje v odvisnosti od časa. To potrjuje tudi visoka vrednost koeficienta determinacije ( $R^2 = 0,994$ ), ki nakazuje na močno korelacijo med časom in učinkovitostjo razgradnje.

Visoka učinkovitost razgradnje metiloranža skozi čas kaže, da sta izbrana metoda razgradnje (razgradnja organskih barvil pod UV svetlobo) in katalizator ( $\text{TiO}_2$ ) učinkovita za razgradnjo organskih barvil v odpadni vodi. Linearna korelacija nakazuje, da razgradnja poteka s konstantno hitrostjo, kar je lahko značilno za kinetiko reakcije prvega reda (Laidler, 1986). Iz grafa 1 je prav tako razvidno, da je katalizator pomemben element same metode. Če pogledamo graf 1, in se osredotočimo na učinkovitost razgradnje metiloranža v kontrolni skupini (vijolična črta), opazimo, da se učinkovitost razgradnje s časom ne spreminja, kar pomeni, da razpad organskega barvila v kontrolni skupini ni potekel. Podoben vzorec opazimo tudi pri razgradnji

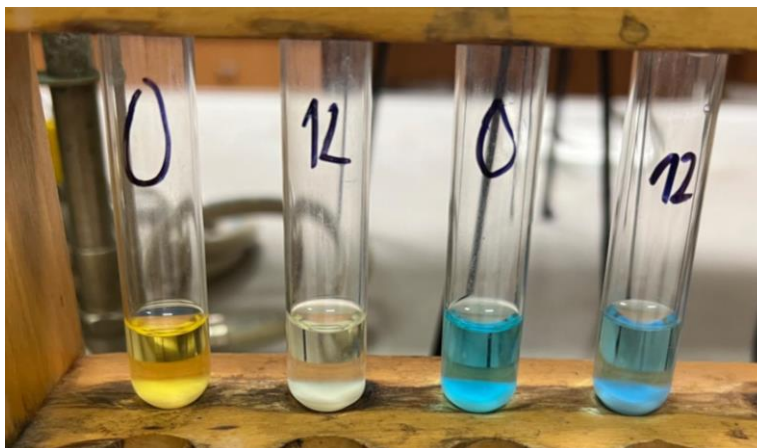
metilenskega modrila. Tudi tu je razvidna pozitivna linearna korelacija, kar potrjuje visoka vrednost koeficienta determinacije ( $R^2 = 0,990$ ).

### 5.1.1 Primerjava razgradnje metiloranža in metilenskega modrila

Graf 2: Končni učinkovitosti razgradnje za metilensko modrilo (moder stolpec) in metiloranž (oranžen stolpec) po 120 min obsevanja z UVB svetlobo



Slika 11: Vzorec metiloranža in metilenskega modrila pred in po eksperimentu fotokatalize s prostim  $\text{TiO}_2$  (lasten vir)



Čeprav sta si grafa razgradnje metiloranža in metilenskega modrila v grafu 1 podobna, lahko vidimo, da si nista povsem enaka. Iz grafa 1 je razvidno, da je razpad organskih barvil potekel pri obeh barvilih, kar potrjuje hipotezo 1, ki pravi, da se bosta obe barvili s časom razgradili in

se bo zaradi tega izmerjena absorbanca s časom manjšala. To lahko vidimo tudi na sliki 11, kjer je razlika v intenzivnosti barve očitna. Če primerjamo naklona trendnih črt, ki določata hitrost razgradnje, lahko vidimo, da razgradnja metilenskega modrila poteka počasneje. S tem potrdimo hipotezo 2, ki pravi, da bo razgradnja metiloranža potekala hitreje kot razgradnja metilenskega modrila kar podpira tudi graf 2, iz katerega je razvidno, da je končna učinkovitost razgradnje večja pri metiloranžu. To lahko pripišemo večim razlogom:

### 1. Strukturna stabilnost:

Metilensko modrilo,  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  vsebuje aromatske obročje in konjugirane sisteme, ki ga naredijo bolj odpornega proti razgradnji. Na drugi strani imamo metiloranž,  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ , ki vsebuje azo skupino ( $-N=N-$ ), ki je bolj dovzetna za oksidacijo in fotokatalitično cepitev (Adawiah et al., 2021).

### 2. Fotokatalitična razgradnja:

Metilensko modrilo absorbira svetlobo pri višjih valovnih dolžinah ( $> 660$  nm), kar pomeni, da zahteva specifične svetlobne pogoje za učinkovito razgradnjo, kot je na primer drugačna vrsta katalizatorja. Priporočeni katalizatorji so N-dopirani ZnO/ogljikovi nanokatalizatorji (Gusti Ayu et al., 2023), CdO/G nanokompoziti (Adrabou et al., 2023) in MIL-100(Fe)/GO kompoziti (Wei et al., 2024). Metiloranž po drugi strani absorbira svetlobo pri nižjih valovnih dolžinah ( $\sim 460$  nm), kar poveča možnost vzbujanja elektronov, kar vodi do učinkovitejše tvorbe reaktivnih vrst (Dong et al., 2015).

### 3. Odpornost na oksidante:

Študije kažejo, da je metilensko modrilo bolj odporno proti oksidativnim procesom, saj tvori stabilne vmesne produkte, ki pa upočasnjujejo proces fotokatalitične razgradnje (Farid et al., 2024; Luong et al., 2022). Metiloranž se po drugi strani lažje oksidira v enostavnejše spojine, kar v primerjavi z metilenskim modrilom omogoča hitrejšo razgradnjo in odstranitev iz odpadnih voda.

#### 5.1.4 Možne napake in odstopanja

Manjša nihanja in napake v podatkih lahko izvirajo iz eksperimentalnih dejavnikov, kot so natančnost meritev, majhne variacije v koncentraciji katalizatorja ali temperaturni vpliv. Največja razlika v meritvah, ki smo jo opazili je bila, da se je absorbanca najbolj zmanjšala pri raztopini, ki je bila na sredini pod UV lučjo. To se je zgodilo, zaradi tega, ker je raztopina prejela največ UV svetlobe v primerjavi z drugima dvema. Kljub tem možnim vplivom visoka vrednost  $R^2$  potrjuje veliko učinkovitost metode in ponovljivost rezultatov.

### 5.2 Razgradnja organskih barvil z imobiliziranim $\text{TiO}_2$

Iz podatkov v prilogi 3 lahko sklepamo, da fotokatalitična reakcija ni potekla, saj se absorbanca ni zmanjšala, kar pomeni, da smo zavrgli hipotezo 3, ki pravi, da bo razgradnja barvil potekala hitreje, ko bo titanov dioksid umrežen v alginatnih nosilcih. Tudi ko smo povečali maso kroglic glede na volumen raztopine barvila in poskusili z razgradnjo druge vrste barvila, se absorbanca tekom meritev ni zmanjševala. Manjša odstopanja, ki so se pojavila, so posledica merilne negotovosti.

Kljub temu, da literatura navaja, da bi razgradnja organskih barvil morala potekati, v našem primeru ni tako. Razlogi za to so lahko različni. V literaturi smo našli podatek, da je pri imobilizaciji  $\text{TiO}_2$  difuzija barvila do aktivnih mest omejena, kar lahko upočasnjuje ali celo prepreči razgradnjo (Wan et al., 2022). Eden od razlogov je tudi možnost spremembe strukture katalizatorja pri imobilizaciji v alginatne nosilce, kar lahko zmanjša njegovo fotokatalitično aktivnost in prepreči razgradnjo organskih barvil. Študija poroča, da lahko vezava  $\text{TiO}_2$  v polimerne matrice zmanjša dostopnost reaktivnih kisikovih vrst do organskih barvil v odpadnih vodah, s čimer se učinkovitost razgradnje bistveno zmanjša (Wan et al., 2022).

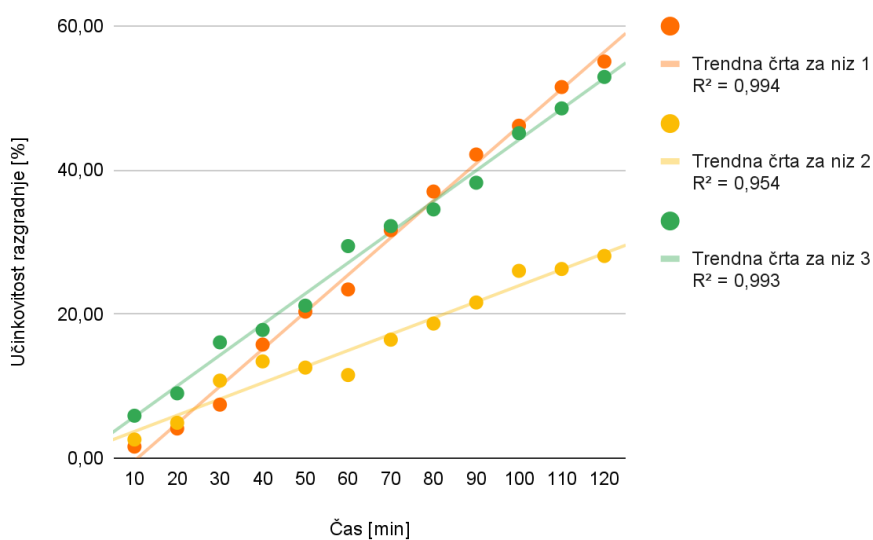
Za bolj učinkovito fotokatalizo bi lahko uporabili alternativne nosilce, kot so različni polimeri ali anorganski materiali, ki omogočajo boljšo disperzijo in dostopnost fotokatalizatorja (Bellè et al., 2020). Ena izmed izboljšav je tudi dopiranje  $\text{TiO}_2$ , kjer gre za vnos kovinskih ali nekovinskih dopantov v  $\text{TiO}_2$ , kar lahko zmanjša energijsko verzel in upočasnjuje rekombinacijo

elektronov in vrzeli, kar posledično poveča fotokatalitično aktivnost pod vidno svetlobo (Xie et al., 2024).

### 5.3 Regeneracija titanovega dioksida

V tem podglavju so predstavljeni rezultati regeneracije TiO<sub>2</sub> po izvedeni fotokatalitični razgradnji organskih barvil. Raziskali smo dve metodi regeneracije – izhlapevanje topila in centrifugiranje – ter ocenili njihovo učinkovitost pri ponovni uporabi katalizatorja. Regeneriran TiO<sub>2</sub> smo nato ponovno uporabili za razgradnjo metiloranža, pri čemer smo spremljali učinkovitost razgradnje in jo primerjali z razgradnjo, izvedeno s svežim TiO<sub>2</sub>. Rezultati so prikazani v obliki grafov, ki omogočajo primerjavo učinkovitosti obeh metod regeneracije ter njihov vpliv na fotokatalitično aktivnost TiO<sub>2</sub>.

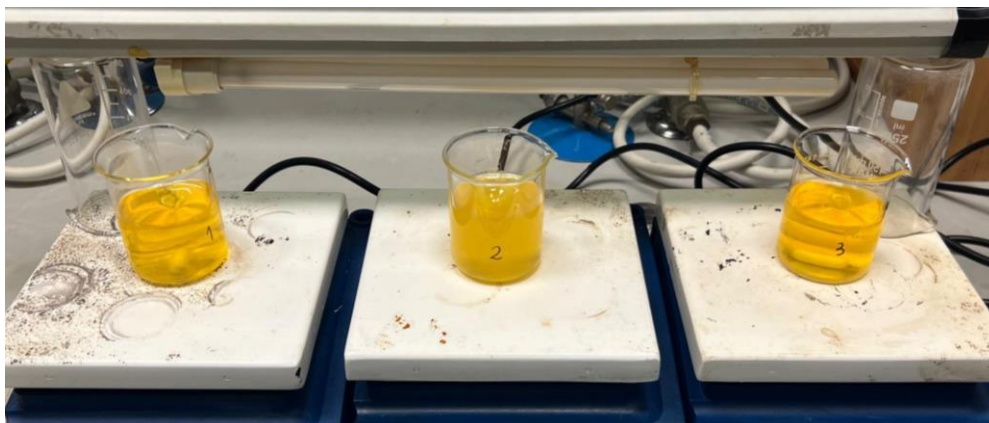
Graf 3: Učinkovitost razgradnje metiloranža (oranžna črta) z uporabo prostega TiO<sub>2</sub> in z uporabo regeneriranega TiO<sub>2</sub> z izhlapevanjem (rumena črta) ter centrifugiranjem (zeleno črta)



#### 5.3.1 Regeneracija TiO<sub>2</sub> z izparevanjem

Iz grafa 3 je razvidno, da je tudi regeneriran TiO<sub>2</sub> z metodo izhlapevanja bil učinkovit pri razgradnji metiloranža. Tako kot pri razgradnji s svežim TiO<sub>2</sub>, gre za pozitivno linearno korelacijo, kar potrjuje tudi visoka vrednost koeficienta determinacije ( $R^2 = 0,954$ ).

Slika 12: Raztopine metiloranža z dodanim z izhlapevanjem regeneriranim  $\text{TiO}_2$  (lasten vir)



Kljub temu, da je razgradnja potekla, lahko opazimo, da je pri uporabi regeneriranega  $\text{TiO}_2$  ta potekala počasneje. Kot je razvidno iz podatkov v prilogi 5, je do razgradnje prišlo le v eni raztopini izmed treh ponovljenih. Do tega je prišlo, ker se delci  $\text{TiO}_2$  niso popolnoma dispergirali v raztopini organskega barvila ob ponovnem mešanju. Izhlapevanje topila lahko namreč vodi do aglomeracije delcev, kar povzroči zmanjšanje aktivne površine katalizatorja. Da delci niso bili enakomerno dispergirani je razvidno tudi na sliki 12, kjer je vsebina čaše 2 motna, kar pomeni, da se je  $\text{TiO}_2$  dispergiral, medtem ko je vsebina drugih dveh čaš bistra, veliki delci katalizatorja pa se zadržujejo na dnu čaše. Ker se  $\text{TiO}_2$  ni popolnoma dispergiral, je to povzročilo manjšo aktivno površino na fotokatalizatorju. Zaradi tega so tudi podatki bolj razpršeni po grafu, saj smo pri risanju grafa uporabili povprečno vrednost absorbance vseh treh ponovitev.

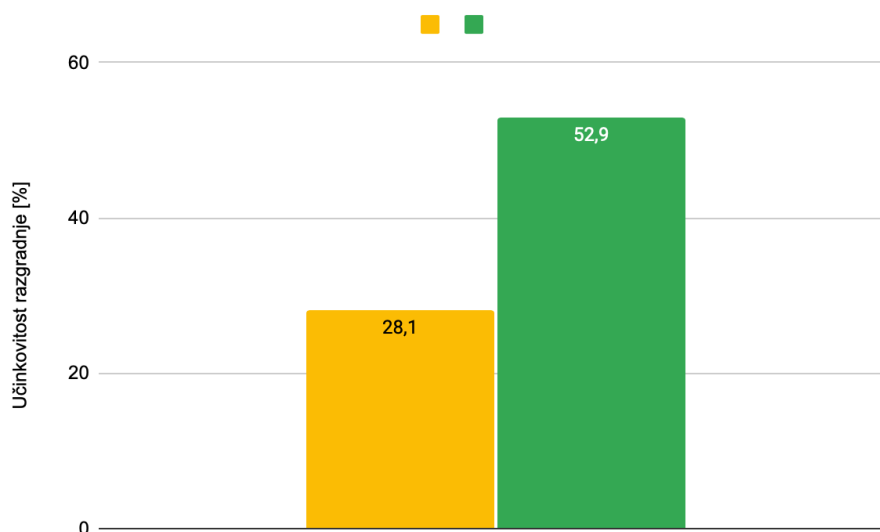
Razlike med posameznimi ponovitvami lahko pripišemo več dejavnikom. Eden glavnih razlogov je neenakomerna stopnja aglomeracije  $\text{TiO}_2$ , ki se lahko pojavi zaradi nepopolnoma nadzorovanih pogojev sušenja. Tudi majhne spremembe temperature, hitrosti izhlapevanja in časa sušenja lahko vplivajo na združevanje nanodelcev, kar posledično vpliva na njihovo aktivno površino in fotokatalitično učinkovitost. Poleg tega bi lahko na odstopanja vplival način ponovnega dispergiranja  $\text{TiO}_2$  v raztopini barvila, če delci niso dovolj homogeno porazdeljeni, je lahko učinkovitost razgradnje med posameznimi poskusi različna.

### 5.3.2 Regeneracija TiO<sub>2</sub> s centrifugiranjem

Iz grafa 3 je razvidno, da je tudi pri metodi regeneriranja s centrifugiranjem fotokatalitična reakcija razpada metiloranža potekla. Razvidna je tudi pozitivna linearna korelacija, ki jo potrjuje visoka vrednost koeficienta determinacije ( $R^2 = 0,993$ ).

### 5.3.3 Primerjava učinkovitosti metod regeneracije

Graf 4: Končna učinkovitost razgradnje za oba poskusa regeneracije, z izhlapevanjem (rumen stolpec) in s centrifugiranjem (zelen stolpec)



Iz grafa 4 lahko razberemo, da se učinkovitost razgradnje metiloranža med poskusoma z regeneriranim TiO<sub>2</sub> razlikuje. Metoda regeneracije s centrifugiranjem se je izkazala za bolj učinkovito, saj je bil odstotek učinkovitosti razgradnje podoben, kot pri uporabi svežega TiO<sub>2</sub> – 55,1 % pri svežem TiO<sub>2</sub> in 52,9 % pri regeneriranem TiO<sub>2</sub>. Do razlike je verjetno prišlo, ker so se nanodelci TiO<sub>2</sub> pri izhlapevanju vode povezali v večje delce, kar je zmanjšalo velikost aktivne površine katalizatorja, ki bistveno vpliva na učinkovitost razgradnje. Do aglomeracije delcev je prišlo, ker se je z izhlapevanjem počasi povečevala koncentracija delcev v raztopini, kar je vodilo do združevanja manjših v večje delce. V študiji Liu et al., 2017 so ugotovili, da pogoji sušenja, kot je temperatura, vplivajo na stopnjo aglomeracije nanodelcev. To lahko razloži tudi velike razlike v stopnji dispergiraniosti TiO<sub>2</sub> med posameznimi ponovitvami, saj je možno, da je pri izhlapevanju prišlo do razlik v temperaturi. Pri regeneraciji s centrifugiranjem

do teh sprememb ni prišlo, zato se aktivna površina katalizatorja ni spremenila in je učinkovitost razgradnje ostala približno enaka.

Z obema poskusoma regeneracije  $\text{TiO}_2$  smo dokazali, da je regeneracija  $\text{TiO}_2$  možna in da lahko regenerirani katalizator še vedno učinkovito razgrajuje organska barvila v odpadnih vodah, vendar je pri izbiri metode regeneracije treba upoštevati njen vpliv na disperzijo delcev in posledično na učinkovitost fotokatalitične reakcije.

#### **5.3.4 Možne napake in dostopanja**

Med poskusi so se pojavile določene napake in odstopanja, ki bi lahko vplivala na rezultate raziskave. Glavna napaka pri regeneraciji  $\text{TiO}_2$  z izhlapevanjem je bila nezadostna disperzija delcev v raztopini metiloranža. Iz rezultatov in fotografij poskusa je razvidno, da nekatere raztopine niso bile motne, saj so se večji delci zadrževali na dnu čaš. To kaže na aglomeracijo delcev  $\text{TiO}_2$ . Ta pogoj je zmanjšal aktivno površino katalizatorja in posledično njegovo učinkovitost pri fotokatalizi. Takih težav pri regeneraciji s centrifugiranjem ni bilo, ker je bila disperzija delcev bolj homogena.

Druga možna napaka, ki bi lahko vplivala na rezultate, je izguba  $\text{TiO}_2$  med centrifugiranjem. Del  $\text{TiO}_2$  je verjetno ostal v supernatantu in bil zavržen, kar pomeni, da se v vsakem ciklu regeneracije majhna količina katalizatorja izgubi. To bi bilo smiselno preučiti z dodatnimi poskusi, kot npr. s preverjanjem ostanka supernatanta s spektrofotometrijo ali gravimetrično analizo.

Prav tako bi bilo smiselno poskusiti različne načine regeneracije  $\text{TiO}_2$ , ki bi lahko pomagali ohraniti visoko stopnjo dispergiranosti katalizatorja. Eden od načinov je nanofiltracija; to bi omogočilo odstranitev delcev  $\text{TiO}_2$  iz tekočine, ne da bi jih združili skupaj. Uporabili bi lahko tudi ultrazvočno dispergiranje po regeneraciji katalizatorja, da bi delce ponovno dispergirali.

Pomembno bi bilo preučiti, kako se učinkovitost regeneriranega  $\text{TiO}_2$  spreminja po več ciklih regeneracije. Kvantitativna analiza izgube  $\text{TiO}_2$  po vsakem regeneracijskem ciklu bi omogočila boljše razumevanje obnovljivosti in stabilnosti katalizatorja. Prav tako bi lahko preizkusili

različne kombinacije postopkov, na primer kombinacijo centrifugiranja in ultrazvočne disperzije, da bi ugotovili, kakšen pristop daje optimalne rezultate.

Prihodnje raziskave bi lahko prispevale k izboljšanju tehnik regeneracije  $\text{TiO}_2$ , kar bi pripomoglo k optimizaciji fotokatalitičnih procesov za razgradnjo organskih barvil v odpadnih vodah.

#### **5.4 Možna širitev raziskave na mešanice barvil**

Novo vprašanje, ki se je pojavilo po raziskovanju je ali bi metoda razgradnje pod UV svetlobo in  $\text{TiO}_2$  bila učinkovita tudi za mešanice večih organskih barvil. Zaradi tega smo poiskali dodatno literaturo, ki to podrobneje razlaga. V raziskavi Lončarević et al. (2016) so proučevali učinkovitost razgradnje v mešanici dveh barvil – metilenskega modrila in arilazo piridonskega barvila. Mešanico barvil so izpostavili UV svetlobi in dodali  $\text{TiO}_2$ . Poleg tega so preučevali vpliv različnih parametrov, kot so koncentracija barvil, količina  $\text{TiO}_2$  in čas izpostavljenosti UV svetlobi, kjer so ugotovili, da se ob optimalnih pogojih, metoda razgradnje učinkovito prilagodi za obdelavo mešanice organskih barvil. To kaže na to, da bi naša metoda razgradnje organskih barvil, z morda potrebnimi prilagoditvami časa in količine dodanega  $\text{TiO}_2$  delovala tudi pri mešanici večih barvil, kar se ponavadi nahaja v odpadnih vodah tekstilne industrije.

## 6. DRUŽBENA ODGOVORNOST

Rezultati naše raziskave predstavljajo pomemben korak k boljšemu razumevanju, kako lahko UV svetloba in  $\text{TiO}_2$  kot katalizator prispevata k razgradnji organskih barvil v odpadnih vodah. Industrijske odpadne vode, onesnažene z barvili, so resen okoljski problem, saj številna barvila vsebujejo toksične in obstojne spojine, ki lahko škodujejo vodnim ekosistemom. Naša raziskovalna naloga tako ponuja vpogled v učinkovitejše metode za čiščenje teh voda in zmanjšanje njihovega vpliva na okolje.

Uporaba  $\text{TiO}_2$  kot fotokatalizatorja je obetavna, saj omogoča razgradnjo onesnaževal brez dodajanja kemikalij, kar zmanjša nastajanje škodljivih stranskih produktov. To je še posebej pomembno za industrije, kot so tekstilna, farmacevtska in kemična, ki so glavni povzročitelji onesnaženja z barvili. S to tehnologijo lahko izboljšamo procese čiščenja in jih naredimo bolj trajnostne.

Poleg okoljskih koristi ima raziskava tudi širši družbeni pomen. Čista voda je nujna za zdravje in kakovost življenja, zato je razvoj učinkovitih, dostopnih in okolju prijaznih metod za čiščenje ključnega pomena, še posebej v delih sveta, kjer je dostop do pitne vode omejen.

Naše delo prispeva k iskanju rešitev za dva izmed največjih globalnih izzivov, tj. varovanje vodnih virov in zmanjšanje vpliva industrijskega onesnaževanja. S tem poudarjamo pomen odgovornega ravnanja z vodo ter spodbujamo nadaljne raziskave na področju trajnostnih tehnologij. Spodbujamo tudi, da bi tekstilno-industrijska podjetja z izbiro čistih in trajnostnih metod čiščenja prispevala ne le k varovanju okolja, temveč tudi k izboljšanju kakovosti življenja skupnosti, ki so odvisne od čistih vodnih virov.

## 7. ZAKLJUČEK

V raziskovalni nalogi smo raziskovali, kako učinkovita je fotokatalitična razgradnja organskih barvil v odpadnih vodah z uporabo  $\text{TiO}_2$  in UV svetlobe ter kako se razlikuje učinkovitost razgradnje med prostim in imobiliziranim  $\text{TiO}_2$ . Na podlagi eksperimentalnih rezultatov lahko zaključimo, da je prosta oblika  $\text{TiO}_2$  bistveno učinkovitejša pri razgradnji metiloranža in metilenskega modrila kot imobilizirana oblika. Ugotovili smo, da metiloranž razpada hitreje od metilenskega modrila, kar potrjuje našo drugo hipotezo. To lahko pripišemo razlikam v kemijski strukturi barvil, saj je metiloranž bolj dovzeten za fotokatalitično oksidacijo kot metilensko modrilo, ki je bolj kemijsko stabilno.

Kljub temu da literatura navaja, da imobilizacija  $\text{TiO}_2$  lahko poveča stabilnost katalizatorja in olajša njegovo ločevanje iz vode, naši rezultati kažejo, da ta pristop ni bil uspešen pri razgradnji izbranih barvil. Verjeten razlog je omejena difuzija barvil do aktivnih mest katalizatorja, kar pomeni, da metoda imobilizacije zahteva nadaljnje izboljšave. S tem smo zavrnilo hipotezo, da bo razgradnja hitrejša pri imobiliziranem  $\text{TiO}_2$ .

Poleg same razgradnje smo preučili tudi regeneracijo katalizatorja, saj je njegova ponovna uporaba ključna za trajnostno in ekonomsko učinkovito uporabo fotokatalize. Primerjali smo dve metodi regeneracije katalizatorja, izhlapevanje topila in centrifugiranje. Ugotovili smo, da je regeneracija s centrifugiranjem učinkovitejša, saj omogoča boljšo dispergiranost delcev in posledično večjo aktivno površino katalizatorja, kar pripomore k višji učinkovitosti razgradnje. To pomeni, da je mogoče  $\text{TiO}_2$  ponovno uporabiti, vendar je izbira metode regeneracije ključna za ohranjanje njegove učinkovitosti.

Naša raziskava potrjuje, da je fotokataliza s  $\text{TiO}_2$  obetavna metoda za razgradnjo organskih barvil v odpadnih vodah, vendar hkrati izpostavlja potrebo po izboljšanju nekaterih vidikov, kot so optimizacija imobilizacije katalizatorja, prilagajanje metode razgradnje različnim vrstam barvil in razvoj še učinkovitejših načinov regeneracije katalizatorja. Ugotovitve študije so lahko koristne pri nadaljnjih raziskavah in aplikacijah fotokatalitičnih metod v industrijski praksi, predvsem pri čiščenju odpadnih vod v tekstilni industriji, kjer je onesnaženje z barvili še posebej izrazito.

S tem smo dosegli večino ciljev raziskave – primerjali smo učinkovitost razgradnje različnih barvil, preučili vpliv oblike TiO<sub>2</sub> na hitrost in stopnjo razgradnje ter analizirali regeneracijo katalizatorja. Čeprav vsi rezultati niso bili skladni s pričakovanji, predstavljajo pomemben prispevek k boljšemu razumevanju procesov fotokatalitične razgradnje in ponujajo smernice za nadaljnje raziskave na tem področju.

## 8. VIRI IN LITERATURA

### 8.1 Bibliografija

1. Abdrabou, D., Ahmed, M., Hussein, A., & El-Sherbini, T. (2023). Photocatalytic behavior for removal of methylene blue from aqueous solutions via nanocomposites based on Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CdS and cellulose acetate nanofibers. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(44), 99789–99808. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-28999-4> (Datum dostopa: 4. 2. 2025)
2. Adawiah, A., Yudhi, M. D. L., & Zulys, A. (2021). Photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange by Y-PTC Metal-Organic Framework. *Jurnal Kimia VALENSI*, 7(2), 129–141. <https://doi.org/10.15408/jkv.v7i2.22267> (Datum dostopa: 28. 1. 2025)
3. Agilent Technologies. (2021). The Basics of UV-VIS Spectrophotometry: A primer. *Agilent*. <https://www.agilent.com/cs/library/primers/public/primer-uv-vis-basics-5980-1397en-agilent.pdf> (Datum dostopa: 28. 1. 2025)
4. Ayu, D. G., Gea, S., Andriyani, N., Telaumbanua, D. J., Piliang, A. F. R., Harahap, M., Yen, Z., Goei, R., & Tok, A. I. Y. (2023). Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Using N-Doped ZnO/Carbon Dot (N-ZnO/CD) Nanocomposites Derived from Organic Soybean. *ACS Omega*, 8(17), 14965–14984. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07546> (Datum dostopa: 3. 2. 2025)
5. Bellè, U., Pelizzari, F., Lucotti, A., Castiglioni, C., Ormellese, M., Pedefferri, M., & Diamanti, M. V. (2020). Immobilized Nano-TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the degradation of three organic dyes in single and Multi-Dye solutions. *Coatings*, 10(10), 919. <https://doi.org/10.3390/coatings10100919> (Datum dostopa: 7. 2. 2025)
6. Chairungsri, W., Pholchan, P., Sumitsawan, S., Chimupala, Y., & Kijjanapanich, P. (2023). Photocatalytic degradation of textile dyeing wastewater using titanium dioxide on a fixed substrate: optimization of process parameters and continuous reactor tests. *Sustainability*, 15(16), 12418. <https://doi.org/10.3390/su151612418> (Datum dostopa: 4. 4. 2025)
7. Crini, G. (2005). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97(9), 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001> (Datum dostopa: 4. 4. 2025)
8. Dette, C., Pérez-Osorio, M. A., Kley, C. S., Punke, P., Patrick, C. E., Jacobson, P., Giustino, F., Jung, S. J., & Kern, K. (2014). TiO<sub>2</sub> Anatase with a Bandgap in the Visible Region. *Nano Letters*, 14(11), 6533–6538. <https://doi.org/10.1021/nl503131s> (Datum dostopa: 26. 12. 2024)

9. Dharma, H. N. C., Jaafar, J., Widiastuti, N., Matsuyama, H., Rajabsadeh, S., Othman, M. H. D., Rahman, M. A., Jafri, N. N. M., Suhaimin, N. S., Nasir, A. M., & Alias, N. H. (2022). A review of Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>)-Based Photocatalyst for Oilfield-Produced water treatment. *Membranes*, *12*(3), 345. <https://doi.org/10.3390/membranes12030345> (Datum dostopa: 28. 1. 2025)
10. Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, *48*(5–8), 53–229. [https://doi.org/10.1016/s0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/s0167-5729(02)00100-0) (Datum dostopa: 18. 12. 2024)
11. Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., & He, Y. (2015). An overview on limitations of TiO<sub>2</sub>-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures. *Water Research*, *79*, 128–146. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038> (Datum dostopa: 2. 2. 2025)
12. Doo, S. C. T. C. (2022). Za kaj se zdravilo Methylene Blue Powder uporablja? *Bloom Tech*. Dostopno na: <https://si.bloomtechz.com/info/what-is-methylene-blue-powder-used-for-69409191.html> (Datum dostopa: 26. 12. 2024)
13. Dornik, Č. (2005). Uporaba laserske svetlobe kot predpriprava tekstilne odpadne vode za biološko čiščenje [Diplomska naloga, Univerza v Novi Gorici]. <https://www2.ung.si/~library/diplome/OKOLJE/3Dornik.pdf> (Datum dostopa: 18. 12. 2024)
14. Farid, M. A., Ashraf, A. R., Sarfaraz, R., Hassan, N. S. U., Naeem, N., & Naeem, H. (2023). Simultaneous photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange using a green synthesized Zn<sub>0.98</sub>Mn<sub>0.02</sub>O/BiOCl nanocomposite. *New Journal of Chemistry*, *48*(2), 887–897. <https://doi.org/10.1039/d3nj05085h> (Datum dostopa: 6. 2. 2025)
15. Groeneveld, I., Kanelli, M., Ariese, F., & van Bommel, M. R. (2022). Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate – An overview. *ScienceDirect*, *45*(3), 213–229. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720822009214> (Datum dostopa: 13. 12. 2024)
16. Gupta, V., & Suhas, N. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, *90*(8), 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017> (Datum dostopa: 4. 4. 2025)
17. Ibraheem, O. (2022). Methyl Orange, an organic dye: Its health impact and sorptive removal from wastewater. *ResearchGate*, *33*(1), 150–160. [https://www.researchgate.net/publication/367046858\\_Methyl\\_Orange\\_An\\_Organic\\_Dye\\_Its\\_Health\\_Impact\\_And\\_Sorptive\\_Removal\\_From\\_Waste\\_Water](https://www.researchgate.net/publication/367046858_Methyl_Orange_An_Organic_Dye_Its_Health_Impact_And_Sorptive_Removal_From_Waste_Water) (Datum dostopa: 28. 12. 2024)

18. International Agency for Research on Cancer. (2010). GENERAL INTRODUCTION TO THE CHEMISTRY OF DYES. *National Library of Medicine*. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK385442/> (Datum dostopa: 24. 1. 2025)
19. Jain, A., & Vaya, D. (2017). PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TIO<sub>2</sub> NANOMATERIAL. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 62(4), 3683–3690. <https://doi.org/10.4067/s0717-97072017000403683> (Datum dostopa: 28. 1. 2025)
20. Jaybhaye, S., Shinde, N., Jaybhaye, S., & Narayan, H. (2022). Photocatalytic degradation of organic dyes using titanium dioxide (TIO<sub>2</sub>) and MG-TIO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Nanotechnology and Nanomaterials*, 3(2). <https://doi.org/10.33696/nanotechnol.3.032> (Datum dostopa: 28. 1. 2025)
21. keweimining. (2024). Fascinantni svet titanovega dioksida: anataz, rutil in brookit. Keweimining. <https://www.keweimining.com/sl/news/the-fascinating-world-of-titanium-dioxide-anatase-rutile-and-brookite/> (Datum dostopa: 4. 1. 2025)
22. Kittel, C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*. Wiley.
23. Kul, A. R., Yeşiltaş, S., Aybar, N., & Benek, V. (2023). Some textile dyeing materials (Methylene blue, malachite green and crystal violet) and their effe
24. cts on health. In *Özgür Yayınları eBooks* <https://doi.org/10.58830/ozgur.pub387.c1602> (Datum dostopa: 26. 12. 2024)
25. Laidler, K. J. (1987). *Chemical kinetics*. HarperCollins.
26. LEDYi. (2023). Kakšna je razlika med UVA, UVB in UVC? LEDYo. <https://www.ledyilighting.com/sl/uva-vs-uvb-vs-uvc/> (Datum dostopa: 18. 12. 2024)
27. Libretexts. (2020). 13.20: The visible Spectrum and color. Chemistry LibreTexts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic\\_Chemistry/Map%3A\\_Organic\\_Chemistry\\_\(Bruice\)/13%3A\\_Mass\\_Spectrometry\\_Infrared\\_Spectroscopy\\_and\\_Ultraviolet\\_Visible\\_Spectroscopy/13.20%3A\\_The\\_Visible\\_Spectrum\\_and\\_Color](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Map%3A_Organic_Chemistry_(Bruice)/13%3A_Mass_Spectrometry_Infrared_Spectroscopy_and_Ultraviolet_Visible_Spectroscopy/13.20%3A_The_Visible_Spectrum_and_Color) (Datum dostopa: 8. 2. 2025)
28. Libretexts. (2022). 1.2: Miller Indices (hkl). Chemistry LibreTexts. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical\\_and\\_Theoretical\\_Chemistry\\_Textbook\\_Maps/Surface\\_Science\\_\(Nix\)/01%3A\\_Structure\\_of\\_Solid\\_Surfaces/1.02%3A\\_Miller\\_Indices\\_\(hkl\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Surface_Science_(Nix)/01%3A_Structure_of_Solid_Surfaces/1.02%3A_Miller_Indices_(hkl)) (Datum dostopa: 24. 1. 2025)
29. Libretexts. (2022). 6.2: Solar Energy - UVA, UVB, UVC. Chemistry LibreTexts [https://chem.libretexts.org/Courses/Montana\\_State\\_University/MSU%3A\\_CHMY\\_362\\_Elements\\_of\\_P](https://chem.libretexts.org/Courses/Montana_State_University/MSU%3A_CHMY_362_Elements_of_P)

[hysical\\_Chemistry/06%3A\\_UV-Vis/6.02%3A\\_Solar\\_Energy\\_-\\_UVA\\_UVB\\_UVC#:~:text=UV%2DA%20has%20lowest%20energy.by%20ozone%20in%20the%20stratosphere.](#) (Datum dostopa: 16. 12. 2024)

30. Linsebigler, A. L., Lu, G., & Yates, J. T. (1995). Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chemical Reviews*, 95(3), 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013> (Datum dostopa: 28. 1. 2025)
31. Liu, Z., Wood, D. L., & Mukherjee, P. P. (2017). Evaporation induced nanoparticle – binder interaction in electrode film formation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(15), 10051–10061. <https://doi.org/10.1039/c6cp08897j> (Datum dostopa: 8. 2. 2025)
32. Lončarević, D., Dostanić, J., Radonjić, V., Živković, L., & Jovanović, D. M. (2016). Simultaneous photodegradation of two textile dyes using TiO<sub>2</sub> as a catalyst. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 118(1), 153–164. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-0990-0> (Datum dostopa: 6. 4. 2025)
33. Luong, T. H. V., Nguyen, T. H. T., Nguyen, B. V., Nguyen, N. K., Nguyen, T. Q. C., & Dang, G. H. (2022). Efficient degradation of methyl orange and methylene blue in aqueous solution using a novel Fenton-like catalyst of CuCo-ZIFs. *Green Processing and Synthesis*, 11(1), 71–83. <https://doi.org/10.1515/gps-2022-0006> (Datum dostopa: 6. 2. 2025)
34. METTLER TOLEDO. (n.d.). *UV Vis spektroskopija: Osnovno znanje.* [https://www.mt.com/si/sl/home/applications/Application\\_Browse\\_Laboratory\\_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.htm](https://www.mt.com/si/sl/home/applications/Application_Browse_Laboratory_Analytics/uv-vis-spectroscopy/uvvis-spectroscopy-explained.htm) (Datum dostopa: 28. 1. 2025)
35. Nandhini, N., Rajeshkumar, S., & Mythili, S. (2019). The possible mechanism of eco-friendly synthesized nanoparticles on hazardous dyes degradation. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 19, 101138. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101138> (Datum dostopa: 23. 12. 2024)
36. National Center for Biotechnology Information (2025). PubChem Compound Summary for CID 6099, Methylene Blue. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methylene-Blue>. (Datum dostopa: 26. 12. 2024)
37. Oprškal, M. (2014). Ocena varne uporabe barvil v farmacevtskih izdelkih, registriranih v Republiki Sloveniji [Diplomska naloga, Fakulteta za farmacijo, Univerza v Ljubljani]. [https://www.ffa.uni-lj.si/fileadmin/datoteke/Knjiznica/diplome/2014/Oprckal\\_Metka\\_dipl\\_nal\\_2014.pdf](https://www.ffa.uni-lj.si/fileadmin/datoteke/Knjiznica/diplome/2014/Oprckal_Metka_dipl_nal_2014.pdf) (Datum dostopa: 18. 12. 2024)
38. Pawar, M., Sengođdular, S. T., & Gouma, P. (2018). A brief overview of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for organic dye remediation: Case study of reaction mechanisms involved in CE-TiO<sub>2</sub> Photocatalysts System.

- Journal of Nanomaterials*, 2018, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2018/5953609> (strani: 9922, 9923, datum dostopa: 28. 12. 2024)
39. Prelog, I., & Tavčer, P. F. (2017). Vpliv tekstilne industrije na onesnaženje voda in možnosti čiščenja. *Tekstilec*, 60(2), 96–118. <http://www.tekstilec.si/wp-content/uploads/2016/03/10.14502Tekstilec2021.64.96-118-corr.pdf> (Datum dostopa: 12. 12. 2024)
40. Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., & Bahnemann, D. W. (2014). Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and materials. *Chemical Reviews*, 114(19), 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892> (Datum dostopa: 16. 1. 2025)
41. Sen, S., Das, C., Ghosh, N. N., Baildya, N., Bhattacharya, S., Khan, M. A., Sillanpää, M., & Biswas, G. (2022). Is degradation of dyes even possible without using photocatalysts? – a detailed comparative study. *RSC Advances*, 12(53), 34335–34345. <https://doi.org/10.1039/d2ra05779d> (Datum dostopa: 26. 12. 2024)
42. Titanov dioksid - Wiki FKKT. (brez datuma). [https://wiki.fkkt.uni-lj.si/index.php/Titanov\\_dioksid](https://wiki.fkkt.uni-lj.si/index.php/Titanov_dioksid) (Datum dostopa: 16. 12. 2024)
43. Wan, S., Zhao, W., Xiong, D., Li, S., Ye, Y., & Du, L. (2022). Novel alginate immobilized TiO<sub>2</sub> reusable functional hydrogel beads with high photocatalytic removal of dye pollutions. *Journal of Polymer Engineering*, 42(10), 978–985. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2022-0017> (Datum dostopa: 7. 2. 2025)
44. Wei, Y., Fu, Z., Meng, Y., Li, C., Yin, F., Wang, X., Zhang, C., Guo, L., & Sun, S. (2024). Photocatalytic degradation of methylene blue over MIL-100(Fe)/GO composites: a performance and kinetic study. *International Journal of Coal Science & Technology*, 11(1). <https://doi.org/10.1007/s40789-024-00681-1> (Datum dostopa: 6. 2. 2025)
45. Xie, W., Liu, G., Liu, Y., Bai, Y., Liao, Y., Li, T., Wang, C., Chang, S., & Hu, J. (2024). Multidimensional TiO<sub>2</sub> photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment. *Journal of Porous Materials*, 31(5), 1655–1681. <https://doi.org/10.1007/s10934-024-01619-3> (Datum dostopa: 7. 2. 2025)
46. Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2018). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(2), 1193–1226. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>
47. Zhang, Y., Shad, K., Vollmer, D., & Ma, C. (2021). Treatment of Textile Wastewater Using Advanced Oxidation Processes—A Critical Review. *Water*, 13(24), 3515. <https://doi.org/10.3390/w13243515> (Datum dostopa: 4. 4. 2025)

48. 曹枫, 陈海锋, 唐培松, 潘国祥, & 袁国平. (2009). CN101579643A - Sol-gel in situ preparation method of titanium dioxide nano powder coated with alginate, *Google Patents*. <https://patents.google.com/patent/CN101579643A/en> (Datum dostopa: 5. 1. 2025)

## 8.2 Viri slik

Slika 1: Kemijska struktura različnih kromoforjev (ResearchGate, dostopno na:

<https://www.researchgate.net/publication/359581364/figure/fig2/AS:1140285266509824@1648876601187/Structure-of-different-chromophores.png>, datum dostopa: 24. 12. 2024)

Slika 2: Strukturna formula metiloranža (Indiamart, dostopno na: <https://www.indiamart.com/proddetail/methyl-orange-cas-number-547-58-0-21852618191.html>, datum dostopa: 24. 12. 2024)

Slika 3: Strukturna formula metilenskega modrila (Chem-Impex International, dostopno na: [736 × 242](#), datum dostopa: 26. 12. 2024)

Slika 4: Kristalna struktura rutila in anataza (Diebold, stran 67, prevedeno, dostopno na: [https://doi.org/10.1016/s0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/s0167-5729(02)00100-0), datum dostopa: 26. 12. 2024 )

Slika 5: Prikaz osnovnih korakov v mehanizmu fotokatalize s polprevodnikov TiO<sub>2</sub> (Dong et al., dostopno na: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>, datum dostopa: 30. 12. 2024 )

Slika 6: Prikaz valovnih dolžin UV svetlobe v elektromagnetnem spektru (LibreTexts, dostopno na: [Slika 7: Barvno kolo \(Reusch, dostopno na: \[248 × 184\]\(#\), datum dostopa: 1. 2. 2025\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Montana_State_University/MSU%3A_CHMY_362_Elements_of_Physical_Chemistry/06%3A_UV-Vis/6.02%3A_Solar_Energy_-_UVA_UVB_UVC#:~:text=UV%2DA%20has%20lowest%20energy,by%20ozone%20in%20the%20stratosphere., datum dostopa: 16. 12. 2024)</a></p></div><div data-bbox=)

Slika 8: Barvila pred pričetkom eksperimenta (lasten vir)

Slika 9: Nastavitev eksperimenta fotokatalize s prostim TiO<sub>2</sub> (lasten vir)

Slika 10: Alginatni nosilci (lasten vir)

Slika 11: Vzorec metiloranža in metilenskega modrila pred in po eksperimentu fotokatalize s prostim TiO<sub>2</sub> (lasten vir)

Slika 12: Raztopine metiloranža z dodanim z izhlapevanjem regeneriranega TiO<sub>2</sub> (lasten vir)

# PRILOGE

## Priloga 1

Podatki fotokatalize metilenskega modrila s prostim TiO<sub>2</sub>:

Čas (min)	Absorbanca metilenskega modrila				Učinkovitost razgradnje (%)
	Ponovitev 1	Ponovitev 2	Ponovitev 3	Povprečje	
0	0,809	0,741	0,685	0,745	
10	0,716	0,701	0,647	0,688	7,65
20	0,665	0,713	0,594	0,657	11,8
30	0,669	0,692	0,572	0,644	13,5
40	0,649	0,626	0,546	0,607	18,5
50	0,623	0,631	0,519	0,591	20,7
60	0,595	0,605	0,539	0,580	22,2
70	0,535	0,558	0,473	0,522	29,9
80	0,529	0,554	0,425	0,503	32,5
90	0,483	0,509	0,401	0,464	37,7
100	0,477	0,455	0,372	0,435	41,7
110	0,451	0,475	0,342	0,423	43,3
120	0,417	0,434	0,328	0,393	47,3

## Priloga 2

Podatki fotokatalize metiloranža s prostim TiO<sub>2</sub>:

Čas(min)	Absorbanca metiloranža				Učinkovitost razgradnje (%)
	Ponovitev 1	Ponovitev 2	Ponovitev 3	Povprečje	
0	0,317	0,223	0,335	0,292	
10	0,319	0,215	0,327	0,287	1,63
20	0,312	0,204	0,323	0,28	4,11
30	0,307	0,208	0,295	0,27	7,43
40	0,275	0,184	0,278	0,246	15,8
50	0,276	0,152	0,269	0,232	20,3
60	0,266	0,155	0,249	0,223	23,4
70	0,251	0,134	0,213	0,199	31,7
80	0,245	0,139	0,167	0,184	37,0
90	0,253	0,119	0,134	0,169	42,2
100	0,222	0,102	0,147	0,157	46,2
110	0,205	0,087	0,132	0,141	51,5
120	0,194	0,084	0,115	0,131	55,1

### Priloga 3

Podatki poskusa fotokatalize z uporabo alginatnih nosilcev:

	Absorbanca metiloranža			Absorbanca metilenskega modrila
Čas (min)	Ponovitev 1	Ponovitev 2	Ponovitev 3	Ponovitev 1
0	0,329	0,329	0,314	0,663
10	0,325	0,319	0,335	0,657
20	0,331	0,317	0,306	0,563
30	0,331	0,318	0,336	0,561
40	0,323	0,305	0,301	0,616
50	0,333	0,320	0,327	0,624
60	0,322	0,327	0,331	0,622
70	0,328	0,313	0,329	0,63
80	0,322	0,331	0,329	0,617
90	0,316	0,323	0,323	0,620
100	0,328	0,327	0,334	0,608
110	0,309	0,332	0,324	0,606
120	0,316	0,328	0,304	0,603

## Priloga 4

Podatki fotokatalize metiloranža brez dodanega TiO<sub>2</sub> (kontrolna skupina):

Čas (min)	Absorbanca				Učinkovitost razgradnje (%)
	Ponovitev 1	Ponovitev 2	Ponovitev 3	Povprečje	
0	0,331	0,332	0,324	0,332	
10	0,332	0,312	0,325	0,322	3,01
20	0,332	0,333	0,335	0,333	-0,301
30	0,333	0,343	0,329	0,338	-1,81
40	0,331	0,328	0,336	0,33	0,602
50	0,336	0,316	0,333	0,326	1,81
60	0,336	0,310	0,338	0,323	2,71
70	0,330	0,326	0,318	0,328	1,20
80	0,333	0,322	0,332	0,328	1,20
90	0,335	0,319	0,329	0,327	1,51
100	0,334	0,298	0,329	0,316	4,82
110	0,335	0,331	0,333	0,333	-0,301
120	0,331	0,324	0,328	0,328	1,20

## Priloga 5

Podatki fotokatalize z uporabo z izhlapevanjem regeneriranega TiO<sub>2</sub>:

Čas (min)	Absorbanca metiloranža				Učinkovitost razgradnje (%)
	Ponovitev 1	Ponovitev 2	Ponovitev 3	Povprečje	
0	0,379	0,421	0,361	0,387	
10	0,381	0,331	0,419	0,377	2,58
20	0,414	0,299	0,391	0,368	4,91
30	0,380	0,260	0,396	0,345	10,8
40	0,362	0,231	0,412	0,335	13,4
50	0,392	0,196	0,427	0,338	12,6
60	0,396	0,182	0,449	0,342	11,5
70	0,390	0,154	0,426	0,323	16,5
80	0,401	0,128	0,415	0,315	18,7
90	0,399	0,110	0,401	0,303	21,6
100	0,414	0,0689	0,377	0,286	26
110	0,431	0,0561	0,369	0,285	26,3
120	0,389	0,0353	0,411	0,278	28,1

## Priloga 6

Podatki fotokatalize z uporabo s centrifugiranjem regeneriranega TiO<sub>2</sub>:

Čas (min)	Absorbanca metiloranža				Učinkovitost razgradnje (%)
	Ponovitev 1	Ponovitev 2	Ponovitev 3	Povprečje	
	0,512	0,496	0,503	0,504	
10	0,469	0,452	0,501	0,474	5,89
20	0,473	0,436	0,466	0,458	9,00
30	0,451	0,384	0,433	0,423	16,1
40	0,441	0,361	0,44	0,414	17,8
50	0,423	0,331	0,437	0,397	21,2
60	0,390	0,275	0,401	0,355	29,5
70	0,383	0,255	0,386	0,341	32,2
80	0,388	0,224	0,377	0,33	34,5
90	0,372	0,192	0,369	0,311	38,3
100	0,329	0,157	0,343	0,276	45,1
110	0,322	0,126	0,329	0,259	48,6
120	0,305	0,098	0,308	0,237	52,9