



UNIWERSYTET
JAGIELLOŃSKI
W KRAKOWIE

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Zastosowanie hybrydowych fotokatalizatorów pływających do rozkładu farmaceutyków i toksyny sinicowej jako mikrozanieczyszczeń wody

mgr Joanna Waś-Mrozek

Promotor: prof. dr hab. Krzysztof Szczubiałka

*Praca została wykonana
w Zespole Nanotechnologii Polimerów i Biomateriałów, Zakładu Chemii
Fizycznej i Elektrochemii, Wydziału Chemii UJ*

Wyniki badań przedstawione w niniejszej rozprawie doktorskiej wpisują się w trend poszukiwania rozwiązań dla rosnącego problemu zanieczyszczenia wody różnego rodzaju mikrozanieczyszczeniami, będącymi głównie związkami organicznymi. Nawet w niewielkiej ilości mogą one wpłynąć negatywnie na środowisko i organizmy żywe. Wiele z tych związków wykazuje odporność na naturalną degradację zachodzącą w wyniku chemicznych, biologicznych i/lub fotochemicznych procesów przebiegających w środowisku. Ze względu na swoją trwałość mogą one bioakumulować się w środowisku i przemieszczać do miejsc w których nie były stosowane. Wszystkie

te cechy sprawiają, iż związki te stanowią problem globalny. Jedną z dróg walki z mikrozanieczyszczeniami jest wykorzystanie fotokatalizy heterogenicznej. Celem niniejszej pracy doktorskiej była synteza aktywnych fotokatalizatorów heterogenicznych, ich charakterystyka strukturalna i fotochemiczna. Otrzymane materiały zostały wykorzystane do fotodegradacji modelowych mikrozanieczyszczeń w środowisku wodnym. Wyznaczono kinetykę tych reakcji oraz zaproponowano ich mechanizmy.

Pierwszym etapem pracy było otrzymanie nowych pływających fotokatalizatorów składających się z TiO_2 osadzonego na polimerowych ekspandowanych termicznie mikrosferach zdolnych do długotrwałego utrzymywania się na powierzchni wody. Syntezę tych materiałów przeprowadzono przez bezpośrednie osadzenie na mikrosferach TiO_2 powstałego w wyniku hydrolizy siarczanu tytanu (TiOSO_4). Przeprowadzono syntezę szeregu materiałów o różnej zawartości TiO_2 i zbadano ich fotoaktywność na przykładzie reakcji fotodegradacji fenolu. W efekcie zidentyfikowano dwa najbardziej aktywne fotokatalizatory, które poddano analizie strukturalnej.

Badania strukturalne potwierdziły obecność na powierzchni mikrosfer TiO_2 w formie anatazu. Przetestowano ich stabilność i możliwość wielokrotnego wykorzystania. Fotokatalizatory są stabilne, nie ulegają degradacji pod wpływem promieniowania, dzięki czemu mogą zostać użyte co najmniej kilkukrotnie z tą samą efektywnością. Co więcej, osadzenie TiO_2 na powierzchni mikrosfer wydłużyło czas ich utrzymywania się na powierzchni wody. Dzięki tej zdolności w razie potrzeby mogą być łatwo usunięte ze zbiorników wodnych.

Wybrane fotokatalizatory zostały użyte do zbadania procesu fotodegradacji cefalotyny, amoksyliny, sulfametoksazolu i ibuprofenu jako modelowych mikrozanieczyszczeń pochodzenia farmaceutycznego. Reakcje przeprowadzono w różnych warunkach pH. Reakcje te, podobnie jak rozkład fenolu, przebiegały zgodnie z kinetyką pseudo-pierwszego rzędu, a ich szybkość zależała od pH ośrodka. Spadek szybkości tych reakcji w obecności zmiatacza rodników hydroksylowych (izopropanolu) oraz zidentyfikowane produkty rozkładu sugerują, iż mechanizm reakcji opiera się głównie na utlenianiu badanych związków poprzez rodniki hydroksylowe.

W porównaniu z wcześniejszymi badaniami nad tego typu fotokatalizatorami nowością było użycie pływającego materiału polimerowego jako nośnika oraz wykorzystanie metody syntezy TiO_2 w formie anatazu bez konieczności kalcynacji. Czas unoszenia się na wodzie otrzymanych fotokatalizatorów może być kontrolowany poprzez stopień ekspansji mikrosfer. Ponadto wykazano nieliniową zależność pomiędzy ilością użytego w syntezie TiOSO_4 a fotoaktywnością otrzymanych materiałów. Uzyskane wyniki stały się podstawą zgłoszenia patentowego.

Kolejnym etapem pracy było wykorzystanie otrzymanego w czasie studiów magisterskich fotokatalizatora EP- TiO_2 do rozkładu groźnej hepatotoksyny produkowanej przez sinice, tj. cylindrospermopsyny i zidentyfikowanie produktów jej rozkładu.

TiO₂ osadzono na powierzchni perlitu (EP) na drodze bezpośredniej hydrolizy izopropanolanu tytanu (TIP). Otrzymany produkt kalcynowano w temperaturze 500°C otrzymując EP pokryty TiO₂ w formie anatazu. Otrzymany fotokatalizator (EP-TiO₂) został wykorzystany do fotodegradacji cylindrospermopsyny w środowisku wodnym w warunkach różnego pH. Zanalizowano produkty pośrednie tego procesu który prowadzi do całkowitej mineralizacji toksyny.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymano zatem nowe fotokatalizatory pływające na bazie mikrosfer polimerowych oraz ekspandowanego perlitu. Wykazano, że mogą być one potencjalnie zastosowane w ochronie środowiska, w szczególności w walce z groźnymi mikrozanieczyszczeniami pochodzenia organicznego.

Część wyników przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej została opublikowana w czasopiśmie i są podstawą zgłoszenia patentowego. Artykuły stanowią część całkowitego dorobku naukowego zawierającego 3 publikacje o zasięgu międzynarodowym

1. M. Długosz, J. Waś, K. Szczubiałka, M. Nowakowska, TiO₂ – coated expanded perlite as a floating photocatalyst for water purification, J. Mater. Chem. A. DOI:10.1039/C3TA14951J
2. Ł. Orzeł; J. Waś; A. Kania; A. Susz; D. Rutkowska-Zbik; J. Staroń; M. Witko; G. Stochel ; L. Fiedor Factors controlling the reactivity of divalent metal ions towards pheophytin a, J Biol Inorg. Chem DOI 10.1007/s00775-017-1472-1
3. A. Matwijczuk, A. Górecki, M. Makowski, K. Pustuła, A. Skrzypek, J. Waś, A. Niewiadomy, M. Gagoś, Spectroscopic and Theoretical Studies of Fluorescence Effects in 2-Methylamino 5-(2, 4-dihydroxyphenyl)-1, 3, 4-thiadiazole Induced by Molecular Aggregation, J. Fluoresc, 28(2018)65-77

Zgłoszenie patentowe: „Sposób otrzymywania cząstek fotokatalizatora pływającego oraz ich zastosowanie” Krzysztof Szczubiałka, Joanna Waś-Mrozek, Paweł Żmudzki, Wydział Chemii UJ, UPRP, 10 października 2017, zgłoszenie nr P.425984.

Wyniki zawarte w pracy są również opisane w publikacji będącej obecnie w recenzji :

J. Waś-Mrozek, P. Żmudzki, K. Szczubiałka, “Floating hybrid photocatalyst with controllable buoyancy based on thermally expandable polymeric microspheres”.