

HORYZONTY NAUKI 2015
– FORUM PRAC DYPLOMOWYCH,
WYDZIAŁ CHEMII UJ, 28 MAJA 2015

FOTOKATALITYCZNA DEGRADACJA HERBICYDÓW
– NOWE KATALIZATORY NA BAZIE TiO₂

PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF HERBICYDES
– NEW CATALYSTS BASED ON TiO₂

Sabina Ożóg

Zakład Chemii Nieorganicznej, Wydział Chemii, Uniwersytet Jagielloński
ul. Ingardena 3, 30-060 Kraków
e-mail: sabinaozog@interia.eu

Abstract

Streszczenie

Wprowadzenie

1. Fotokataliza i fotokatalizatory
2. Tlenek tytanu(IV) jako fotokatalizator
3. Modelowe zanieczyszczenia wody
4. Nowe fotokatalizatory na bazie TiO₂ do degradacji herbicydów
5. Projekt 4G-PHOTO CAT – fotokatalityczna degradacja herbicydów w warunkach polowych
6. Badania i wyniki

Piśmiennictwo cytowane

Sabina Ożóg – absolwentka kierunku ochrona środowiska na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie w roku 2015. Uczestniczka stażu w ramach projektu „Na podbuj rynku”, odbytego w Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH pod opieką dr hab. Konrada Szaciłowskiego prof. AGH. Zainteresowania: wpływ zanieczyszczeń na środowisko naturalne.

ABSTRACT

Over the past few decades a rapid increase in standard of living is observed. Rapid urbanization and development of new technologies, which are focused on the needs of a modern society, influence negatively the environment. The present policy of sustainable development is focused on the principles of rational use of scarce resources and raw materials. New technologies should comply with a number of requirements: efficiency, low costs and a low impact on the environment. Photocatalytic processes are the answer for these requirements. Photocatalysis can be used in many aspects of everyday life, offering self-cleaning surfaces, photo-drugs (e.g. for photodynamic therapy) and even photovoltaic devices.

Photocatalytic degradation of pollutants in the presence of inorganic photocatalysts (e.g. TiO₂ or ZnO) is one of the available methods of removing impurities from aqueous and gaseous phases. The main advantage of this process is the lack of wastes and formation of carbon dioxide, water and simple inorganic ions as end-products.

The aim of our work was to develop new TiO₂-based photocatalysts doped with tungsten and molybdenum oxides. A series of materials with different content of the dopants, calcined at various temperatures, was prepared. The photocatalytic activity of the materials was determined following the degradation of two model herbicides: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid (2,4,5-T). These compounds are used for the control of weed growth on crop plantations, but in a high dosage they can lead to destruction of the plants. They are readily soluble in water, therefore their use is simple, but brings a great risk to aquatic organisms and people.

Photocatalytic degradation of herbicides is the main goal of the 4G-PHOTO-CAT project. The efforts are directed towards development of a low-cost photocatalytic paint, that could be used in reactors for groundwater purification. The active ingredient of the paint is a composite material based on TiO₂ modified with other metal oxides.

Keywords: TiO₂, photocatalytic degradation, 2,4-dichlorophenoxyacetic (2,4-D), 2,4,5-trichlorophenoxyacetic (2,4,5-T), 4G-PHOTO-CAT

Słowa kluczowe: TiO₂, degradacja fotokatalityczna, kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D), kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy (2,4,5-T), 4G-PHOTO-CAT

WPROWADZENIE

Przez ostatnie kilkadziesiąt lat obserwowany jest szybki rozwój cywilizacji i postęp gospodarczy, a co za tym idzie wzrost poziomu życia społeczeństwa. Gwałtowna urbanizacja, rozwój przemysłu oraz wdrażanie nowych technologii ukierunkowane na potrzeby ludzkości już od pewnego czasu znajdują negatywne odzwierciedlenie w środowisku naturalnym. Obecnie wdrażana i realizowana polityka zrównoważonego rozwoju skupia się na zasadach racjonalnego korzystania z zasobów, recyklingu i odnawialnych źródłach energii, które mają zaspokoić wyczerpujące się obecnie naturalne surowce oraz zmniejszać negatywne skutki ludzkiej działalności na środowisko.

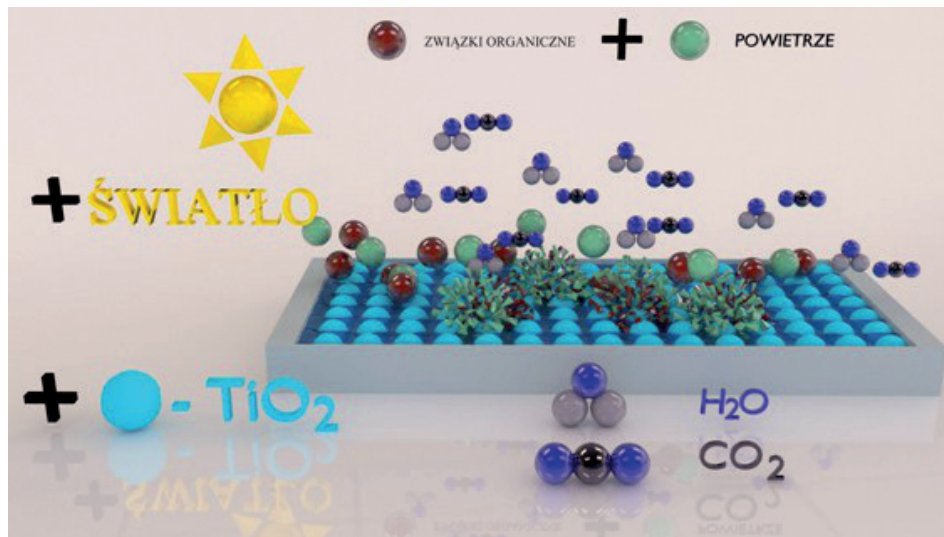
Przed nowymi technologiami, które mają ograniczać negatywny wpływ przemysłu na środowisko, stawiany jest szereg wymagań takich jak: efektywność, niski koszt i minimalny wpływ na środowisko naturalne. To właśnie procesy fotokatalityczne zachodzące pod wpływem światła słonecznego idealnie wpasowują się w te wymagania. Procesy te znalazły już zastosowanie w wielu gałęziach przemysłu: w oczyszczaniu wody, powietrza i dezynfekcji [1], jak również w selektywnej syntezie związków organicznych [2]. Fotokataliza znajduje obecnie również zastosowanie w medycynie (terapia fotodynamiczna i inaktywacja mikroorganizmów) i fotowoltaice (barwnikowe ogniwa słoneczne) [3]. Procesom fotokatalitycznym poświęcono do tej pory ponad 32000 publikacji naukowych (wg bazy Scopus, hasło „photocatalysis”) [4] oraz ponad 3100 zgłoszeń patentowych (wg bazy Espacenet, hasło: „photocatalysis”) [5]. Tego typu technologie wdrażają także polskie firmy, np. w produkcji urządzeń chłodniczych z fotokatalitycznym oczyszczaniem powietrza [6] lub samoczyszczącego betonu [7].

1. FOTOKATALIZA I FOTOKATALIZATORY

Zgodnie z definicją Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC) fotokatalizą jest proces, w którym zmiana szybkości reakcji lub jej inicjacja zachodzi pod wpływem promieniowania UV, widzialnego lub podczerwonego w obecności fotokatalizatora, który absorbuje światło i bierze udział w przemianie chemicznej substratów reakcji. Obecnie fotokataliza heterogeniczna, czyli wykorzystująca fotokatalizator w innej fazie niż substraty reakcji, znajduje zastosowanie w wielu procesach. Istnieje możliwość wdrożenia technologii pozwalających na usuwanie zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych zarówno z fazy ciekłej jak i gazowej. Jedną z głównych zalet tego typu procesów jest fakt, iż niepożądane szkodliwe związki chemiczne można utlenić do dwutlenku węgla i wody oraz jonów nieorganicznych nieszkodliwych dla środowiska. Dodatkowo, przy zastosowaniu materiałów aktywnych w warunkach naświetlania światłem słonecznym minimalizuje się koszty eksploatacji technologii, korzystając z łatwo dostępnego źródła

energii. Do najbardziej popularnych półprzewodników stosowanych w procesach przemysłowych należą TiO_2 , ZnO oraz ZnS [7].

Podczas naświetlania fotokatalizatora półprzewodnikowego generowane są ładunki, które na powierzchni mogą reagować z zaadsorbowanymi zanieczyszczeniami, tlenem lub wodą. Reakcje redoks tlenu i wody prowadzą do powstawania reaktywnych form tlenu (np. anionorodnika ponadtlenkowego, rodnika hydroksylowego), które następnie utleniają zanieczyszczenia organiczne [5, 6]. Działanie fotokatalizatora przedstawiono schematycznie na Rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat procesów fotokatalitycznych zachodzących w obecności światła na powierzchni TiO_2 (na podstawie [6])

Figure 1. Photocatalytic processes taking place at the surface of TiO_2

2. TLENEK TYTANU(IV) JAKO FOTOKATALIZATOR

W niniejszej pracy jako fotokatalizator użyty został tlenek tytanu(IV). Dytlenek tytanu jest obecnie powszechnie stosowany w wielu gałęziach przemysłu: kosmetycznym, malarskim, motoryzacyjnym, medycznym, lotniczym itd. [6, 8, 9]. Za tak szerokim zastosowaniem ditlenku tytanu w przemyśle przemawia szereg jego zalet. Tlenek tytanu(IV) jest stabilny fotochemicznie i chemicznie, jest obojętny biologicznie, a przede wszystkim nietoksyczny dla środowiska i człowieka. Ważną jego zaletą jest prosta produkcja i jej niskie koszty [10].

Tlenek tytanu(IV) jest substancją stałą o barwie białej. W XX wieku tlenkiem tytanu(IV) zastąpiono szkodliwy ołów w białych farbach. Ze względu na właściwości fotokatalityczne stosowany jest on również w procesach oczyszczania wody, powietrza oraz sterylizacji (inaktywacji bakterii i mikroorganizmów). Obecnie

wykorzystuje się go na przykład do usuwania barwników oraz pochodnych fenoli ze ścieków przemysłowych, które szczególnie zagrażają środowisku i organizmom wodnym [11–13].

Ze względu na dość wysoką wartość przerwy energetycznej (ok. 3,2 eV) materiał wykazuje aktywność fotokatalityczną tylko w warunkach naświetlania światłem UV (do ok. 390 nm). Ładunki fotogenerowane na powierzchni TiO_2 wykazują silne właściwości utleniające oraz redukujące [14]. Wartości potencjałów krawędzi pasm są odpowiednie do wytwarzania reaktywnych form tlenu: utleniania wody do rodnika hydroksylowego lub redukcji tlenu do anionorodnika ponadtlenkowego, co dodatkowo zwiększa możliwości zastosowania materiału w procesach fotokatalitycznych. TiO_2 wykazuje niską absorpcję światła z zakresu widzialnego. Niestety, procesy prowadzone w warunkach naświetlania światłem ultrafioletowym wykorzystują tylko niewielki procent dostępnego światła słonecznego, dlatego podejmuje się próby zwiększenia zakresu absorpcji przez modyfikację TiO_2 .

Tlenek tytanu uzyskiwany może być w procesach siarczanowych i chlorowych [15]. Zarówno metoda siarczanowa jak i chlorowa wykorzystuje podstawowe tytanośne surowce, jakimi są ilmenit i szlaka tytanowa. Metoda siarczanowa polega na rozdrobnieniu ilmenitu i ogrzaniu go ze stężonym kwasem siarkowym. W reakcji powstaje mieszanina tlenosiarczanu tytanu oraz siarczanów żelaza(II) i żelaza(III). Kolejno, po oddzieleniu soli żelaza, roztwór tlenosiarczanu tytanu jest alkalizowany, co prowadzi do wytrącenia wodorotlenku – $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Następuje odfiltrowanie i ogrzanie wodorotlenku powyżej 1000°C , w wyniku czego otrzymuje się ditlenek tytanu [15].

Metoda chlorowa otrzymywania TiO_2 polega na nasyceniu ilmenitu gazowym chlorem w obecności koksu. Wynikiem tej reakcji jest czterochlorek tytanu (TiCl_4). Kolejno następuje destylacja czterochloru tytanu i w następnym etapie jego spalanie, czego efektem końcowym jest Cl_2 i TiO_2 [15].

O właściwościach TiO_2 w dużej mierze decyduje metoda i warunki jego syntezy. Oprócz wymienionych, do najczęściej stosowanych metod syntezy należą:

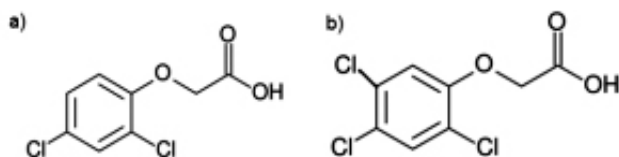
- metoda zol-żel obejmująca hydrolizę soli tytanu lub alkoholanów tytanu w celu otrzymania zolu lub koloidu, a następnie polimeryzację prowadzącą do wytworzenia żelu TiO_2 [15, 16];
- metody solwatotermalne – są to syntezy, w trakcie których ściśle kontroluje się ciśnienie i temperaturę [15];
- chemiczne lub elektrochemiczne utlenianie metalicznego tytanu [11, 15].

Bardzo ważny jest etap kalcynacji, ponieważ to on decyduje o zawartości poszczególnych odmian krystalicznych TiO_2 , a tym samym o aktywności fotokatalitycznej materiału.

3. MODELOWE ZANIECZYSZCZENIA WODY

Do testów aktywności fotokatalitycznej w badaniach laboratoryjnych wykorzystuje się różne modelowe zanieczyszczenia. W początkowych etapach prac zwykle używa się barwników organicznych, które reagują zarówno z ładunkami generowanymi na powierzchni półprzewodnika, jak i z reaktywnymi formami tlenu. Wstępne testy mają na celu ustalenie, które z materiałów można stosować w dalszych badaniach prowadzonych na zanieczyszczeniach docelowych, często trudniejszych do usunięcia. W tym projekcie jako modelowe zanieczyszczenia wykorzystano dwa herbicydy: kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy (2,4-D) oraz kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy (2,4,5-T). Herbicydy te zostały wykorzystane w latach 1961–1971 przez armię amerykańską podczas wojny w Wietnamie. Na tereny Wietnamu zrzucono tzw. herbicydy tęcze (Agent Orange), które miały na celu trwałe uszkodzenie roślinności i plonów, co z kolei doprowadziło do klęski głodu, powstania mutacji oraz śmierci wielu tysięcy ludzi zamieszkujących tamte tereny. Badania pokazują, że na terenie Wietnamu herbicydy te wciąż zalegają w glebie i wodach gruntowych w postaci pierwotnej lub szkodliwych pochodnych chlorowcowych [17].

Kwasy 2,4-D i 2,4,5-T (Rys. 2) należą do grupy herbicydów, czyli związków stosowanych w różnych sytuacjach do zwalczania chwastów. Niektóre z nich, które mają zdolność do pobudzania i hamowania wzrostu roślin, nazywane są „regulatorami wzrostu”. Herbicydy mogą działać wybiórczo niszcząc niektóre gatunki roślin lub nieselektywnie, całkowicie niszcząc całą populację roślinną. Herbicydy reagują kontaktowo, np. parząc, lub układowo powodując zaburzenia czynności układów enzymatycznych i procesów fizjologicznych roślin. Istotne zagrożenie dla środowiska naturalnego i ludzi stanowią niektóre herbicydy organiczne, zwłaszcza pochodne kwasu chlorofenoksyoctowego, dinitrofenole, związki bispirydylowe i wiele innych [18]. Toksyczność tych kwasów wyrażona dawką LD₅₀ wynosi 300–1000 mg/kg masy ciała. W związku z tym herbicydy te zaliczane są do III i IV klasy toksyczności [18].



Rysunek 2. Wzory strukturalne herbicydów: a) kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy, b) kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy

Figure 2. Structures of selected herbicides: a) 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, b) 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid

Kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy jest zarówno herbicydem jak i regulatorem wzrostu roślin. W skład środka używanego pod tą nazwą wchodzi zarówno sole sodowe i amonowe jak i estry. Jest jednym z najpowszechniej stosowanych pestycydów. Działa chwastobójczo poprzez pobudzenie układu hormonalnego roślin, co prowadzi do niekontrolowanego rozrostu roślin i niszczenia ich. Udowodniony jest

negatywny wpływ kwasu na rośliny, ptaki, małe bezkręgowce i ryby. Zatrucie dużą dawką kwasu 2,4-D powoduje śmierć w wyniku migotania komór serca [19, 20]. W celu usunięcia 2,4-D należy poddać go mineralizacji lub zdegradować w solach. Niestety, metody te charakteryzuje niska wydajność rozkładu [21]. Prowadzono badania w kierunku utylizacji szkodliwego kwasu w osadzie czynnym, jednak długi czas aklimatyzacji, który wynosi ok. 4 miesiące, spowodował ograniczenie badań w tym kierunku.

Kwas 2,4,5-trichlorofenoksyoctowy jest szeroko stosowanym w rolnictwie środkiem chwastobójczym. Ulega on biodegradacji trudniej niż 2,4-D, co być może wynika z obecności dodatkowego atomu chloru w cząsteczce.

Istnieją bakterie, które zdolne są do rozkładu obydwu kwasów, np.: *Pseudomonas cepacia*. Kwas 2,4-D może być biodegradowany przez takie bakterie jak: *Pseudomonas putida*, *Klebsiella oxytoca*, *Acinetobacter Wolf II*, *Acinetobacter sp.* Kwas 2,4,5-T usuwany jest przez bakterie: *Burkholderia cepacia* i *Nocardioideus simplex* [22].

Wykazano także, że jest możliwa fotokatalityczna degradacja tych związków w obecności TiO_2 .

4. NOWE FOTOKATALIZATORY NA BAZIE TiO_2 DO DEGRADACJI HERBICYDÓW

Zwiększenie aktywności ditlenku tytanu w świetle widzialnym można osiągnąć poprzez modyfikację jego powierzchni. W tym celu prowadzi się badania nad domieszkowaniem TiO_2 , kompozytami różnych półprzewodników i modyfikacją powierzchni TiO_2 związkami organicznymi [5].

Najłatwiejszym sposobem modyfikacji w objętości jest wprowadzenie modyfikatora w trakcie syntezy TiO_2 , co prowadzi do wbudowania kationów w sieć krystaliczną TiO_2 . Na aktywność fotokatalityczną ma również wpływ morfologia oraz obróbka termiczna materiału. Jako domieszki można stosować jony metali alkalicznych, metali przejściowych i niemetalu lub inne materiały o charakterze półprzewodnikowym [23]. Wybrane domieszki powinny charakteryzować się potencjałem utleniania-redukcji o wartości pomiędzy potencjałem pasma przewodnictwa i walencyjnego TiO_2 . Domieszki mogą działać w dwojaki sposób:

1. jako pułapki dla generowanych ładunków przedłużając ich czas życia,
2. jako donor lub akceptor elektronów.

W obydwu przypadkach materiał może zostać wzbudzony promieniowaniem o niższej energii niż wartość szerokości przerwy wzbronionej półprzewodnika [6, 23].

Do celów tej pracy jako modyfikatory TiO_2 wybrano tlenek wolframu(VI), tlenek molibdenu(VI), wolframian sodu oraz molibdenian sodu.

Tlenek wolframu(VI) (WO_3) wykazuje charakter kwasowy, natomiast tlenek wolframu(IV) – charakter zasadowy. Wolfram znalazł zastosowanie głównie

w przemyśle jako składnik dużej twardości stali konstrukcyjnych, narzędziowych i pancernych [24]. Szerokość przerwy wzbronionej WO_3 wynosi ok. 2,77 eV [25]. Tlenek wolframu jest półprzewodnikiem, który w stanie wzbudzonym oferuje silne właściwości utleniające [26]. Tlenek molibdenu(VI) MoO_3 ma charakter kwasowy, natomiast tlenek molibdenu(IV) wykazuje charakter zasadowy [24]. Wartość szerokości przerwy wzbronionej MoO_3 wynosi ok. 2,9 eV [13].

Szerokości przerw wzbronionych wybranych tlenków wskazują, że WO_3 i MoO_3 mogą wykazywać aktywność w warunkach naświetlania światłem widzialnym. Materiały kompozytowe TiO_2 - WO_3 oraz TiO_2 - MoO_3 syntezowano metodą zol-żel – przeprowadzono hydrolizę izopropanolanu tytanu(IV) w obecności komercyjnie dostępnego tlenku lub soli wybranego metalu. Otrzymano dwa rodzaje materiałów różniących się charakterem domieszki w objętości tlenku tytanu. Przygotowane materiały różnią się też zawartością domieszek. Kompozyty prażono w trzech różnych temperaturach, co pozwoliło uzyskać tlenek tytanu o różnej strukturze krystalograficznej.

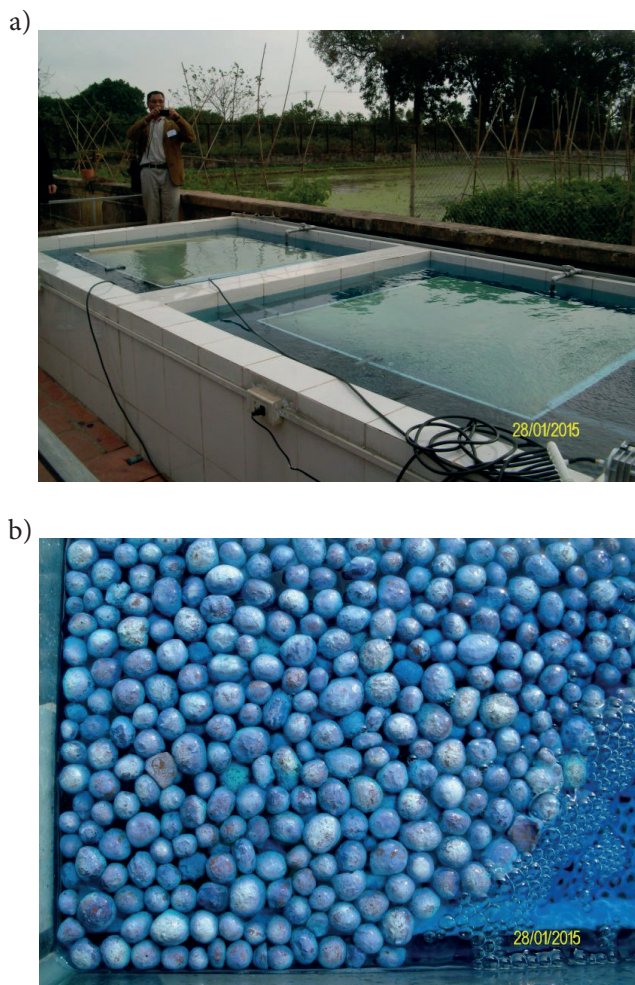
Tlenek tytanu występuje w trzech odmianach krystalograficznych: anatazu, rutylu i brukitu. W trakcie syntezy powstaje najpierw forma amorficzna, która podczas wygrzewania stopniowo przechodzi w anataz, a następnie w temperaturze ok. 600°C w rutyl. Temperatura tego przejścia może ulegać zmianie, między innymi w zależności od zastosowanych domieszek [11]. To właśnie anataz i rutyl znajdują najwięcej zastosowań. Te dwie formy różnią się strukturą krystalograficzną oraz aktywnością fotokatalityczną. Za bardziej aktywny uznaje się anataz, chociaż istnieje również wiele doniesień na temat aktywności rutylu. Z kolei kompozyty zawierające obydwie formy krystaliczne (np. P25 firmy Evonik) wykazują aktywność fotokatalityczną znacznie wyższą niż którakolwiek z form samodzielnie.

5. PROJEKT 4G-PHOTOCAT – FOTOKATALITYCZNA DEGRADACJA HERBICYDÓW W WARUNKACH POŁOWYCH

Utylizacją herbicydów zajmują się naukowcy zrzeszeni w konsorcjum projektu 4G-PHOTOCAT [27]. Głównym założeniem projektu jest nawiązanie współpracy pomiędzy ośrodkami akademickimi oraz przemysłowymi zajmującymi się zagadnieniem fotokatalizy. W skład konsorcjum wchodzi 7 ośrodków akademickich oraz 3 ośrodki przemysłowe z pięciu krajów Unii Europejskiej (Niemcy, Wielka Brytania, Czechy, Polska i Finlandia) oraz dwóch krajów Stowarzyszenia Narodów Azji Południowo-Wschodniej (ASEAN) (Malezja i Wietnam).

Celem projektu jest stworzenie receptury farby fotokatalitycznej, która mogłaby być wykorzystana w reaktorach do oczyszczania wód gruntowych z opisanych powyżej herbicydów. Aktywnym składnikiem farby będzie materiał kompozytowy na bazie TiO_2 z dodatkiem tlenków innych metali – materiałów analogicznych do opisanych wyżej.

Testy polowe są obecnie prowadzone w Wietnamie (rys. 3), jednak reaktor fotokatalityczny może znaleźć także zastosowanie na obszarach rolniczych w innych regionach świata. Testowane są dwa typy podłoży dla farby fotokatalitycznej: płyty, które umieszczają się pod powierzchnią wody (Rys. 3A) i lekki materiał unoszący się na wodzie (Rys. 3B). Do tej pory osiągnięto dobre rezultaty w procesie degradacji błękitu metylenowego (barwnik) w obecności farb na bazie niemodyfikowanego TiO_2 . Obecnie testowane są farby zawierające materiały kompozytowe wytworzone w trakcie projektu.



Rysunek 3. A) Reaktory fotokatalityczne do oczyszczania wody (fotokatalizator immobilizowany jest na płytach tuż pod powierzchnią wody), B) fotokatalizator naniesiony na podłoże unoszące się na wodzie (fotografie: dr M. Buchalska)

Figure 3. A) In-field photolytic reactors with the plates covered with a photocatalyst; B) a floating support covered with a photocatalyst

6. BADANIA I WYNIKI

Przeprowadzono syntezę zol-żel materiałów modyfikowanych o czterech różnych stężeniach modyfikatora. Po syntezie otrzymane materiały prażono w trzech różnych temperaturach: 450, 600 i 900°C. Otrzymane materiały scharakteryzowano następującymi metodami: spektroskopia UV-vis, XRD oraz pomiar aktywności fotokatalitycznej względem różnych substratów. Efektem końcowym pracy było porównanie otrzymanych wyników i próba wykazania zależności między zawartością domieszki, strukturą krystalograficzną TiO_2 a aktywnością fotokatalityczną materiałów.

Domieszki wpływają na aktywność otrzymanych materiałów. W przypadku fotokatalitycznej degradacji 2,4-D najlepszym modyfikatorem okazał się WO_3 . Spośród materiałów modyfikowanych przy udziale związków wolframu najwyższą zdolnością degradacji herbicydu wykazały się materiały prażone w temperaturze 600°C. Materiały te również wykazały najwyższą aktywność w procesie utleniania kwasu tereftalowego do kwasu hydroksytereftalowego, co wskazuje na wysoką wydajność generowania rodników hydroksylowych. Pomiary XRD pokazały, iż próbki te są mieszaniną dwóch form krystalograficznych TiO_2 , anatazu i rutylu, przy czym zawierają one więcej anatazu. Materiały modyfikowane prażone w temperaturze 900°C wykazują najmniejszą zdolność degradacji herbicydu. Domieszkowanie TiO_2 związkami molibdenu powoduje obniżenie aktywności w procesie degradacji 2,4-D.

Najlepszym modyfikatorem w degradacji kwasu 2,4,5-trichloroctowego jest również WO_3 , jednak w tym przypadku obserwuje się także wzrost aktywności materiałów domieszkowanych molibdenem. Jest to wynik zaskakujący, ponieważ materiały te nie wykazywały zwiększonej zdolności generowania rodników hydroksylowych w porównaniu z niemodyfikowanym TiO_2 . Być może świadczy to o tym, że za degradację kwasu odpowiedzialne są również inne reaktywne formy tlenu.

Do najistotniejszych wniosków płynących z niniejszej pracy należy zaliczyć to, że dzięki domieszkowaniu TiO_2 udało się zwiększyć jego aktywność. Najlepszym z testowanych modyfikatorów okazał się WO_3 . Interesujący jest również fakt, że ścieżki degradacji dwóch herbicydów o bardzo podobnej budowie cząsteczki (rola rodników hydroksylowych w tym procesie) są znacząco różne.

PODZIĘKOWANIA

Praca magisterska została wykonana pod kierunkiem dr hab. Wojciecha Macyka, prof. UJ oraz pod opieką dr Marty Buchalskiej w Zespole Fizykochemii Koordynacyjnej i Bionieorganicznej, Zakład Chemii Nieorganicznej Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie.

Praca została wykonana w ramach projektu "4G-PHOTOCAT" (nr grantu: 309636) finansowanego przez 7 Program Ramowy przy współfinansowaniu przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (nr projektu: W13/7.PR/2013).

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] M. Bodzek, M. Rajca, *Ecol. Chem. Eng.*, 2012, **19**, 489.
- [2] S.E. Braslavsky, A.M. Braun, A.E. Cassano, A.V. Emeline, M.I. Litter, L. Palmisano, V.N. Parmon, N. Serpone, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 931.
- [3] B. Ohtani, B. Pal, S. Ikeda, *Catal. Surv. Asia*, 2003, **7**, 165.
- [4] www.scopus.com
- [5] www.worldwide.espacenet.com
- [6] www.bolarus.com.pl/TiO2
- [7] www.gorazdze.pl/pl/tiocem
- [8] A.D. McNaught, A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, Wyd. 2 (the „Gold Book”), Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997.
- [9] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, 2004, **32**, 57
- [10] P.K.J. Robertson, *J. Cleaner Prod.*, 1996, **4**, 203.
- [11] R.J. Tayade, P.K. Surolia, R.G. Kulkarni, R.V. Jasra, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2007, **8**, 455.
- [12] *Matematyka. Fizyka. Chemia. Encyklopedia szkolna* PWN, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2013.
- [13] H. Yang, X. Li, A. Wang, Y. Wang, Y. Chen, *Chin. J. Catal.*, 2014, **35**, 140.
- [14] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, *Chemical Engineering and Processing*, 2007, **46**, 781.
- [15] J.H. Braun, A. Baidins, R.E. Marganski, *Prog. Org. Coat.*, 1992, **20**, 105.
- [16] G.D. Sulka, J. Kapusta-Kołodziej, A. Brzózka, M. Jaskuła, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 4359.
- [17] www.npic.orst.edu/factsheets/2,4-DTech.pdf
- [18] P.A. Lurker, F. Berman, R.W. Clapp, J.M. Stellman, *Environ. Res.*, 2014, **130**, 34.
- [19] W. Seńczuk, *Toksykologia współczesna*, PZWL, Warszawa, 2002.
- [20] C. Girardi, K.M. Nowak, O. Carranza-Diaz, B. Lewkow, A. Miltner, M. Gehre, A. Schäffer, M. Kästner, *Sci. Total Environ.*, 2013, **444**, 32.
- [21] J.-M. Fontmorin, S. Hugué, F. Fourcade, F. Geneste, D. Floner, A. Amrane, *Chem. Eng. J.*, 2012, **95-96**, 208.
- [22] T. Hirakawa, Y. Nosaka, *Langmuir*, 2002, **18**, 3247.
- [23] M. Long, W. Cai, Z. Wang, G. Liu, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **420**, 71.
- [24] D. Beydoun, R. Amal, G. Low, S. McEvoy, *J. Nanopart. Res.*, 1999, **1**, 439.
- [25] B. Viswanathan, M. Aulice Scibioch, *Photoelectrochemistry. Principles and Practices*, Alpha Science International Ltd., Oxford U.K, 2014.
- [26] X. Liu, Y. Yan, Z. Da, W. Shi, C. Ma, P. Lv, Y. Tang, G. Yao, Y. Wu, P. Huo, Y. Yan, *Chem. Eng. J.*, 2014, **241**, 243.
- [27] www.4g-photocat.eu

Praca wpłynęła do Redakcji 2 września 2015