

**Nanokatalizatory zaawansowanych procesów utleniania-redukcji
wykorzystywane w usuwaniu trwałych zanieczyszczeń
organicznych (TZO)**

**Autoreferat
dr inż. Joanna Kisała**



**Instytut Biologii
Uniwersytet Rzeszowski**

Spis treści

| | |
|---|----|
| 1. Dane personalne | 3 |
| 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej. | 3 |
| 3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych..... | 3 |
| 4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). | 4 |
| 4.3.1 Motywacja | 7 |
| 4.3.2 Cel pracy | 8 |
| 4.3.3 Opis wyników i dyskusja | 9 |
| 4.3.3.1 Morfologia | 14 |
| 4.3.3.2 Charakterystyka strukturalna | 19 |
| 4.3.3.3 Charakterystyka ładunku powierzchni katalizatora | 27 |
| 4.3.3.4.1 Fotokatalityczne właściwości tlenków tytanu | 32 |
| 4.3.3.4.1.1 TiO_2 i $\text{TiO}_2\cdot\text{S}$ w formie proszku..... | 32 |
| 4.3.3.4.1.2 Tlenki tytanu immobilizowane na płytce tytanowej | 36 |
| 4.3.3.4.2 Fotokatalityczne właściwości 2D- MoS_2 | 38 |
| 4.3.3.4.3 Fotokatalityczne właściwości magnezytu..... | 46 |
| 4.3.3.5 Perspektywy zastosowania fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń na Fe_3O_4 jako etapu wstępnego oczyszczania ścieków | 57 |
| 4.3.3.6 Podsumowanie | 62 |
| 4.3.3.7 BIBLIOGRAFIA | 64 |
| 5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej..... | 66 |
| 6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę..... | 67 |
| 7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1-6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej..... | 71 |
| 7.1 Pozostałe publikacje | 71 |
| 7.2 Staże naukowe | 74 |
| 7.3 Szkolenia | 75 |
| 7.4 Praca ekspercka | 76 |
| 7.5 Inna działalność:..... | 76 |
| 8. Informacje naukowometryczne | 77 |

1. DANE PERSONALNE

Imię i nazwisko: Joanna Kisała

Numer ORCID: 0000-0003-0014-0866

Stopień naukowy: doktor nauk chemicznych

Adres służbowy: Uniwersytet Rzeszowski

Kolegium Nauk przyrodniczych

Instytut Biologii

Ul. Prof. Pigoń 1

35-310 Rzeszów

Telefon służbowy: +48 17 851 85 81

e-mail: jkisala@ur.edu.pl

2. POSIADANE DYPLOMY, STOPNIE NAUKOWE LUB ARTYSTYCZNE – Z PODANIEM PODMIOTU NADAJĄCEGO STOPIEŃ, ROKU ICH UZYSKANIA ORAZ TYTUŁU ROZPRAWY DOKTORSKIEJ.

23.01.2007 - stopień naukowy doktora nauk chemicznych w zakresie chemii, specjalności: chemia nieorganiczna, chemia koordynacyjna uzyskany na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Temat pracy doktorskiej: „Synteza i właściwości katalityczne jonów metali przejściowych z ligandami typu tripod”. Praca realizowana pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Stanisława Wołowca.

2001-2005 - studia doktoranckie, Uniwersytet Wrocławski.

1995-2000 - Studia magisterskie (jednolite, pięcioletnie) Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny. Temat pracy magisterskiej: „Badania nad otrzymaniem nowych pochodnych 2-aminopropanoli o potencjalnym działaniu biologicznym”. Praca realizowana pod opieką dr inż. Grażyny Groszek.

3. INFORMACJA O DOTYCHCZASOWYM ZATRUDNIENIU W JEDNOSTKACH NAUKOWYCH LUB ARTYSTYCZNYCH.

01.08.2005-30.09.2007 - Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska

1.10.2007- 31.01.2017 - Wydział Biologiczno-Rolniczy, Uniwersytet Rzeszowski

1.02.2017- 1.10.2019 - Wydział Biotechnologii, Uniwersytet Rzeszowski

1.10.2019-15.03.2023 - Instytut Biologii i Biotechnologii, Uniwersytet Rzeszowski

15.03.2023-obecnie – Instytut Biologii, Uniwersytet Rzeszowski

4. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE (DZ. U. Z 2021 R. POZ. 478 Z PÓŹN. ZM.).

4.1 TYTUŁ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO:

Nanokatalizatory zaawansowanych procesów utleniania-redukcji wykorzystywane w usuwaniu trwałych zanieczyszczeń organicznych (TZO)

4.2 WYKAZ PUBLIKACJI NAUKOWYCH STANOWIĄCYCH PODSTAWĘ OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO:

Moje osiągnięcie naukowe zgłoszone do postępowania habilitacyjnego obejmuje cykl 8 powiązanych tematycznie artykułów naukowych indeksowanych w bazie Journal Citation Reports (JCR) pod wspólnym tytułem:

W jego skład wchodzi następujące prace:

H1 Kisała J.B.*, Horner G., Barylyak A., Pogocki D., Bobitski Y., Photocatalytic Degradation of 4,4'-Isopropylidenebis(2,6-Dibromophenol) on Sulfur-Doped Nano TiO₂, *Materials*, 2022, 15(1), 361, doi: <https://doi.org/10.3390/ma15010361> IF = 3,748; MEiN = 140, *Nauki chemiczne* (7 cytowań, w tym 1 autocytywanie, baza Scopus)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu badań, zaplanowaniu prac badawczych, tj. wyborze technik pomiarowych w celu scharakteryzowania materiału katalitycznego, przeprowadzeniu części pomiarów (UV-Vis, ładunek powierzchni, adsorpcja), zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu fotokatalitycznego, opracowaniu wyników i ich dyskusji w oparciu o aktualny stan nauki, przygotowaniu manuskryptu. Samodzielnie prowadziłam korespondencję z edytorem czasopisma i recenzentami. Przygotowałam ostateczną wersję publikacji.

H2 Kisała J.*, Gnilityski I., Cieniek B., Krzemiński P., Marchewka M., Barylyak A., Bobitski Y., Synthesis of micro-spikes and herringbones structures by femtosecond laser pulses on a titanium plate – a new material for water organic pollutants degradation. *Materials*. 2021, 14(19), 5556. <https://doi.org/10.3390/ma14195556> IF = 3,748; MEiN = 140, *Nauki chemiczne*

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu badań, zaplanowaniu prac badawczych, tj. wyborze technik pomiarowych w celu scharakteryzowania materiału katalitycznego, zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu fotokatalitycznego, opracowaniu wyników i ich dyskusji, przygotowaniu manuskryptu. Samodzielnie prowadziłam korespondencję z edytorem czasopisma i recenzentami. Przygotowałam ostateczną wersję publikacji.

H3 Kisała J.*, Ferrara A.M., Mitina N., Cieniek B., Krzemiński P., Pogocki D., Nebesnyi R., Zaichenko O., Bobitski Y., Photocatalytic activity of layered MoS₂ in the reductive degradation of bromophenol blue, *RSC Advances*, 2022, 12(35), 22465-22475, doi: 10.1039/D2RA03362C

IF = 4,036; MEiN = 100, Inżynieria chemiczna (5 cytowań, w tym 1 autocytywanie, baza Scopus)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu badań, zaplanowaniu prac badawczych, tj. wyborze technik pomiarowych w celu scharakteryzowania materiału katalitycznego, zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu fotokatalitycznego, opracowaniu wyników i ich dyskusji w oparciu o aktualny stan nauki, przygotowaniu manuskryptu. Samodzielnie prowadziłam korespondencję z edytorem czasopisma i recenzentami. Przygotowałam ostateczną wersję publikacji.

H4 Kisała J.*, Wojnarowska-Nowak R., Bobitski Y., Layered MoS₂: effective and environment-friendly nanomaterial for photocatalytic degradation of methylene blue – Scientific Reports, 2023, 13, 14148, doi.: 10.1038/s41598-023-41279-y

IF = 4,6; MEiN = 140, Nauki chemiczne

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu badań, zaplanowaniu prac badawczych, tj. wyborze technik pomiarowych w celu scharakteryzowania materiału katalitycznego, zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu fotokatalitycznego, opracowaniu wyników i ich dyskusji w oparciu o aktualny stan nauki, przygotowaniu manuskryptu. Samodzielnie prowadziłam korespondencję z edytorem czasopisma i recenzentami. Przygotowałam ostateczną wersję publikacji.

H5 Kisała J.*, Tomaszewska A., Kolek P., Non-stoichiometric magnetite as catalyst for the photocatalytic degradation of phenol and 2,6-dibromo-4-methylphenol – a new approach in water treatment, Beilstein J. Nanotechnol., 2022, 13, 1531-1540, doi: 10.3762/bjnano.13.126

IF = 3,649; MEiN = 100, Inżynieria chemiczna (2 cytowania, w tym 1 autocytywanie, baza Scopus)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu badań, zaplanowaniu prac badawczych, tj. wyborze technik pomiarowych w celu scharakteryzowania materiału katalitycznego, zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentów degradacji testowych związków organicznych, opracowaniu wyników i ich dyskusji w oparciu o aktualny stan nauki, przygotowaniu manuskryptu. Samodzielnie prowadziłam korespondencję z edytorem czasopisma i recenzentami. Przygotowywałam ostateczną wersję publikacji.

H6 Kisała J.*, Vasile B.S., Fikai A., Fikai D., Wojnarowska-Nowak R., Tomasz Szreder, Reductive photodegradation of 4,4'-isopropylidenebis(2,6-dibromophenol) on Fe₃O₄ surface, Materials, 2023, 16, 4380, doi.: 10.3390/ma16124380

IF = 3,748 MEiN = 140, Nauki chemiczne

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu badań, zaplanowaniu prac badawczych, tj. wyborze technik pomiarowych w celu scharakteryzowania materiału katalitycznego, zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentu fotokatalitycznego, opracowaniu wyników i dyskusji w oparciu o aktualny stan nauki, przygotowaniu manuskryptu. Samodzielnie prowadziłam

korespondencję z edytorem czasopisma i recenzentami. Przygotowałam ostateczną wersję publikacji.

H7 Koc-Jurczyk J., Jurczyk Ł., Balawejder M., Kisała J.*, The impact of 3,3',5,5'-tetrabromobisphenol-A (TBBPA) solution pretreatment by ozonolysis and photocatalysis on activated sludge respirometric activity, *Desalination and Water Treatment*, 2022, 246, 1-11, doi: 10.5004/dwt.2022.28035 IF = 1,23; MEiN = 100, Inżynieria chemiczna (2 cytowania, w tym 1 autocytowanie, baza Scopus)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu badań, zaplanowaniu prac badawczych, tj. wyborze technik pomiarowych w celu scharakteryzowania materiału katalitycznego, zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentów degradacji wstępnej badanych ksenobiotyków, opracowaniu wyników i ich dyskusji w oparciu o aktualny stan nauki, przygotowaniu manuskryptu. Samodzielnie prowadziłam korespondencję z edytorem czasopisma i recenzentami. Przygotowałam ostateczną wersję publikacji.

H8 Kisała, J.*; Tomaszewska, A.; Barylyak, A.; Bobitski, Y.; Balawejder, M. Photocatalytic Degradation of 4,4'-Isopropylidenebis(2,6-dibromophenol) on Magnetite Catalysts vs. Ozonolysis Method: Process Efficiency and Toxicity Assessment of Disinfection By-Products. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23, 3438, doi: 10.3390/ijms23073438

IF = 6,208; MEiN = 140, Inżynieria chemiczna (1 cytowanie, autocytowanie, baza Scopus)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na określeniu celu badań, zaplanowaniu prac badawczych, tj. wyborze technik pomiarowych w celu scharakteryzowania materiału katalitycznego, zaplanowaniu i przeprowadzeniu eksperymentów degradacji TBBPA, zaplanowaniu i przeprowadzeniu testów toksyczności ostrej, opracowaniu wyników i dyskusji w oparciu o aktualny stan nauki, przygotowaniu manuskryptu. Samodzielnie prowadziłam korespondencję z edytorem czasopisma i recenzentami. Przygotowałam ostateczną wersję publikacji.

* autor korespondencyjny

We wszystkich pracach [H1-8] jestem pierwszym lub ostatnim współautorem oraz autorem korespondencyjnym. Sumaryczny Impact Factor dla tych prac, podany zgodnie z rokiem ich publikacji wynosi **30,89**. Ilość punktów Ministerstwa Edukacji i Nauki (MEiN) wynosi **1000** (wg punktacji obowiązującej od 2019 r.).

4.3 OMÓWIENIE CELU NAUKOWEGO WW. PRAC I OSIĄGNIĘTYCH WYNIKÓW.

Wykaz stosowanych skrótów:

AOPs - zaawansowane procesy utleniania, *ang. Advanced Oxidation Processes*

AORPs - zaawansowane procesy utleniania-redukcji, *ang. Advanced Oxidation-Reduction Processes*

ARPs - zaawansowane procesy redukcji, *ang. Advanced Reduction Processes*

BPA - bisfenol A

BPB - błękit bromofenolowy
BZT - biochemiczne zapotrzebowanie na tlen, *ang. Biochemical Oxygen Demand, BOD*
ChZT - chemiczne zapotrzebowanie na tlen, *ang. Chemical Oxygen Demand, COD*
DBMP - 2,6-dibromo-4-metylofenol
DET - dysocjacyjne przenoszenie elektronów, *ang. Dissociative Electron Transfer*
 e^- - elektron
EDS - rentgenowska spektroskopia energodispersyjna, *ang. Energy Dispersive Spectroscopy*
 h^+ - dziura
LIPSS - indukowane laserowo periodyczne struktury powierzchniowe, *ang. Laser Induced Surface Structure*
MB - błękit metylenowy
OUR - szybkość pobierania tlenu, *ang. Oxygen Uptake Rate*
PhOH - fenol
PZC - punkt zerowego ładunku powierzchni, *ang. Point of Zero Charge*
RFT - reaktywne formy tlenu, *ang. Reactive Oxygen Species ROS*
SAED - dyfrakcja elektronów na wybranym obszarze, *ang. Selected Area Electron Diffraction*
SEM - skaningowy mikroskop elektronowy, *ang. Scanning Electron Microscopy*
TBBPA - 4,4'-izopropylidenobis(2,6-dibromofenol), 3,3',5,5'-tetrabromobisfenol A
TEM - transmisyjny mikroskop elektronowy, *ang. Transmission Electron Microscopy*
TZO - trwale zanieczyszczenia organiczne, *ang. Persistent Organic Pollutants, POPs*
XPS - rentgenowska spektrometria fotoelektronów, *ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy*
XRD - proszkowa dyfrakcja rentgenowska, *ang. X-Ray powder Diffraction*

4.3.1 Motywacja

Proces przemian technologicznych i gospodarczych zapoczątkowany na przełomie XVIII i XIX stulecia zwany rewolucją przemysłową spowodował nieprzerwany wzrost produkcji przemysłowej, a co za tym idzie zamożności ludności oraz jej liczby. Powoduje to powstawanie coraz to nowych, wcześniej nie znanych produktów, jak: sztuczne barwniki, tworzywa sztuczne, surfaktanty, farmaceutyki, środki ochrony roślin, itd. Ubocznym skutkiem tej działalności jest wzrost ilości odpadów stałych i ścieków. Do środowiska trafia wiele nowych związków chemicznych, które mogą być biologicznie aktywne (toksyczne) lub odporne na degradację (określane jako trwale zanieczyszczenia organiczne, TZO; *ang. Persistent Organic Pollutants, POPs*). Zanieczyszczenie wód powierzchniowych TZO może powodować ich bioakumulację w organizmach wodnych (z uwagi na wysoki współczynnik podziału oktanol/woda) i wędrówkę w środowisku poprzez łańcuch pokarmowy. Tradycyjne sposoby usuwania tych zanieczyszczeń często są nieefektywne lub zbyt kosztowne. Stąd

konieczne jest opracowanie nowych, skutecznych metod rozkładu trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Problematyka podjęta w przedstawionym osiągnięciu naukowym mieści się w zakresie dyscypliny Inżynieria Chemiczna. Prowadzone przeze mnie badania łączą w sobie zagadnienia z obszaru właściwości nanomateriałów, oddziaływań powierzchni fotokatalizatora z roztworem związku organicznego, projektowania wydajnych procesów fotokatalitycznych pozwalających na usuwanie trwałych zanieczyszczeń organicznych z wody.

4.3.2 Cel pracy

Celem pracy było zbadanie możliwości wykorzystania procesów fotokatalitycznych z zastosowaniem pozyskanych perspektywicznych nano i 2D materiałów, w tym powierzchniowo immobilizowanych zaawansowaną technologią laserową, do rozkładu określonych organicznych mikrozanieczyszczeń w roztworach wodnych. Badania zostały przeprowadzone dla wybranych związków modelowych (fenol (PhOH), 2,6-dibromo-4-metylofenol (DBMP), błękit bromofenolowy (BPB), błękit metylenowy (MB)) oraz zanieczyszczeń z grupy związków zaburzających pracę układu hormonalnego człowieka (bisfenol A (BPA), 4,4'-izopropylidenobis(2,6-dibromofenol) (TBBPA)). Istnieje wiele doniesień literaturowych dotyczących negatywnego wpływu na środowisko i zdrowie człowieka ksenobiotyków – BPA i TBBPA. Związki te są zakwalifikowane jako trwałe zanieczyszczenia organiczne z uwagi na ich wysoki stopień bioakumulacji i dużą odporność na degradację. Związki modelowe, jak 2,6-dibromo-4-metylofenol, błękit bromofenolowy zostały wybrane do badań ze względów strukturalnych (zawierają w swojej budowie jednostki strukturalne analogiczne do tych zawartych w ksenobiotykach BPA i TBBPA). Dodatkowo zaletą błękitu bromofenolowego była łatwość prowadzenia monitoringu postępu reakcji.

Wybrane związki testowe poddano rozkładowi w procesach fotokatalizy, fotolizy i ozonolizy. Rozkład fotokatalityczny prowadzono w różnych układach stosując wybrane katalizatory o rozwiniętej powierzchni aktywnej, fotoczułe w paśmie widzialnym (nano $\text{TiO}_2\text{:S}$, 2D- MoS_2 , Fe_3O_4), immobilizowane na podłożu stałym (TiO_x). Porównanie wydajności badanych procesów degradacji miało na celu wskazanie pożądanych cech fizykochemicznych fotokatalizatora.

Związki organiczne coraz częściej pojawiają się w środowisku naturalnym, głównie z powodu niewielkiej efektywności oczyszczania ścieków z wykorzystaniem obecnie stosowanych technologii w oczyszczalniach ścieków. Stąd występuje potrzeba zwiększenia skuteczności usuwania tych związków. Istnieją już zastosowania technologiczne wstępnego

oczyszczania ścieków z wykorzystaniem metod zaawansowanego utleniania (np. ozonolizy). Przeprowadzone testy aktywności oddechowej osadu czynnego w trakcie procesu biologicznego oczyszczania roztworów zawierających BPA i TBBPA oraz roztworów po wstępnej degradacji w procesach fotokatalitycznym i ozonolizy miały na celu wykazanie, że procesy fotokatalitycznego rozkładu są odpowiednim sposobem wstępnego oczyszczania ścieków zawierających fluorowcopochodne aryłowe.

4.3.3 Opis wyników i dyskusja

Wstęp:

Reakcje utleniania-redukcji stanowią pierwotną drogę rozkładu zanieczyszczeń znajdujących się w wodzie. Jakkolwiek każda reakcja redoks składa się z reakcji utlenienia (utruty elektronu) i reakcji redukcji (przyjęcia elektronu), wykorzystywane w procesach oczyszczania wody reakcje redoks są często opisywane tak jakby były reakcjami tylko utlenienia lub tylko redukcji w zależności od tego czy badany związek został utleniony lub zredukowany. Wiele istotnych zanieczyszczeń wody jest związkami organicznymi dlatego ich usuwanie zazwyczaj jest realizowane metodami oksydacyjnymi z uwagi na to, że może prowadzić do pełnej mineralizacji zanieczyszczenia (tworzenie jako produktów CO_2 , H_2O , nieorganicznych jonów). Sytuacja taka jest pożądana z punktu widzenia oczyszczania i detoksykacji wody. Jednak niektóre związki organiczne, takie jak halogenopochodne związków organicznych, nie ulegają reakcjom utlenienia. W przypadku tych związków zastosowanie procesów redukcyjnych pozwala na ich usunięcie z wody.

W warunkach technicznych usuwanie trwałych zanieczyszczeń organicznych z roztworów wodnych może być prowadzone w zaawansowanych procesach utleniania (*ang. Advanced Oxidation Processes, AOPs*). AOPs są realizowane jako procesy chemiczne oraz fotochemiczne. Procesy chemiczne skupiają się głównie wokół utleniania z wykorzystaniem silnych utleniaczy ($\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{OOH}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, H_2O_2 , O_3), utleniania elektrochemicznego, utleniania w warunkach nadkrytycznych lub mokrego utleniania powietrzem. Natomiast fotochemiczne procesy to: fotoliza, fotodegradacja, i fotokatalityczny rozkład.

Istnie duża ilość reakcji redoks, które są możliwe z punktu widzenia termodynamicznego, jednak ich kinetyka jest tak wolna, że nie obserwuje się, aby zachodziły w warunkach naturalnych. Przykładem takiej reakcji jest utlenianie materii organicznej tlenem cząsteczkowym. Szybkość rozkładu zanieczyszczeń w instalacjach przemysłowych jest ograniczona reżimem czasowym, dlatego wiele reakcji redoks stosowanych do oczyszczania wody wymaga użycia katalizatora do wspomaganie kinetyki reakcji.

Główne różnice pomiędzy tradycyjną katalizą heterogeniczną a fotokatalizą są odzwierciedlone w termodynamice tych procesów. Katalizator zmniejsza energię aktywacji poprzez zmianę stanów przejściowych i w ten sposób przyspiesza reakcję, która przebiega spontanicznie z ujemną zmianą energii Gibbsa (tzn. kataliza jest ograniczona do termodynamicznie możliwej reakcji). Natomiast w fotokatalizie przyspieszenie reakcji następuje w wyniku wygenerowania, pod wpływem zaabsorbowanego promieniowania ekscytonów (elektronów i dziur elektronowych) na powierzchni katalizatora. Wytworzone ekscytony mogą reagować z zaadsorbowanym na powierzchni fotokatalizatora substratem (mechanizm Langmuira-Hinshelwooda) lub zostać uwięzione na powierzchni fotokatalizatora tworząc miejsce aktywne katalitycznie, do którego może przyłączyć się substrat (mechanizm Eley-Rideala). Czas życia ekscytonów jest bardzo krótki, rzędu femtosekund [1].

W wyniku reakcji cząsteczek lub jonów (H_2O , O_2 , OH^- , HCOO^-) z ekscytonami w układzie mogą powstawać wolne rodniki, które posiadając niesparowany elektron gwałtownie reagują zarówno oddając ten elektron (działają jako reduktor) jak i przyłączając kolejny elektron tworząc parę elektronową (działają jako utleniacz). Procesy usuwania zanieczyszczeń, w których związek organiczny jest utleniany przez rodniki utleniające (np. rodnik hydroksylowy $\cdot\text{OH}$, $E^0_{\cdot\text{OH}} = +2,7 \text{ V}$), są nazywane zaawansowanymi procesami utleniania (ang. *advanced oxidation processes, AOPs*) [2, 3]. Podobnie, procesy oczyszczania, które powodują redukcję usuwanego związku organicznego przez rodniki redukujące nazywane są zaawansowanymi procesami redukcji (ang. *advanced reduction processes, ARPs*) [4,5]. W niektórych metodach oczyszczania, zanieczyszczenia są usuwane w wyniku tworzenia się zarówno utleniających jak i redukujących rodników, dlatego powinny być nazywane zaawansowanymi procesami utleniania-redukcji (ang. *advanced oxidation-reduction processes AORPs*) [5]. Jednak w zależności od tego jak usuwane zanieczyszczenie było degradowane (utlenianie, redukcja) są one powszechnie nazywane AOPs lub ARPs. Zaawansowane procesy utleniania są od dawna badane przez wiele grup naukowych [6] oraz istnieją próby zastosowania ich w instalacjach oczyszczania ścieków [7].

Zaawansowane procesy redukcji bazują na tworzeniu wysoce reaktywnych redukujących rodników. Najważniejszymi z nich są: elektron (e^-), atom wodoru ($\cdot\text{H}$), anionorodnik tlenku węgla(IV) ($\text{CO}_2^{\cdot-}$). Wśród rodników redukujących duże znaczenie ma również rodnik ponadtlenkowy ($\text{O}_2^{\cdot-}$), który nie jest tak reaktywny jak elektron, ma wyższy potencjał redukcji ($E^0_{\text{O}_2^{\cdot-}} = -0,33 \text{ V}$; $E^0_{e^-} = -2,9 \text{ V}$; $E^0_{\text{H}\cdot} = -2,1 \text{ V}$; $E^0_{\text{CO}_2^{\cdot-}} = -1,9 \text{ V}$) [8], ale może powstawać w układach, w których obecny jest tlen.

Nowe trendy w nauce i przemyśle spowodowały, że stosowane katalizatory powinny spełniać określone wymagania, np. tak zwane „3E”, czyli katalizator powinien być efektywny, ekologiczny i ekonomiczny. Reaktywność katalizatora w procesie katalizy jest w sposób bezpośredni determinowana jego właściwościami morfologicznymi, strukturalnymi oraz cechami powierzchni takimi jak ładunek. Stąd stale poszukuje się nowych materiałów spełniających wymagania stawiane katalizatorom.

TiO₂ wydaje się być niemal idealnym fotokatalizatorem degradacji związków organicznych. Dwutlenek tytanu posiada szereg zalet: jest tani i łatwo dostępny, nietoksyczny, posiada wysoką stabilność chemiczną oraz wysoki potencjał utleniający fotogenerowanych dziur. Fotoaktywność TiO₂ wynika ściśle z jego struktury elektronowej, na którą składają się pasmo walencyjne oraz pasmo przewodnictwa, które są rozdzielone pasmem wzbronionym. Elektrony z pasma walencyjnego mogą zostać wzbudzone do pasma przewodnictwa za pomocą dostatecznie wysokiej energii, która wynosi 3,2 eV dla anatazu oraz 3,0 eV dla rutyłu (TiO₂ może więc być aktywowany w zakresie promieniowania UVA (300-388 nm)), dlatego w procesie fotokatalizy wykorzystać można zaledwie od 3 do 5 % promieniowania słonecznego [9]. W celu zwiększenia zakresu absorbowanego promieniowania stosuje się domieszkowanie TiO₂ innymi atomami – metalami lub niemetalami [10]. Domieszkowanie powoduje pojawienie się dodatkowych stanów energetycznych w paśmie wzbronionym półprzewodnika, które umożliwiają absorpcję światła widzialnego przez fotokatalizator.

Stosowanie katalizatorów heterogenicznych w oczyszczaniu ścieków napotyka dwa kluczowe problemy: (i) wydajność reakcji katalitycznej oraz (ii) odzyskiwanie fotokatalizatora po zakończeniu procesu oczyszczenia. W moich pracach badałam komercyjnie dostępny TiO₂ 325 mesh (Aldrich) i dwie próbki domieszkowanego siarką dwutlenku tytanu. Badane dwutlenki tytanu oznaczono odpowiednio: S0 - TiO₂ komercyjny, S1 - TiO₂ domieszkowany siarką (0,15%), S2 - TiO₂ domieszkowany siarką (0,36%) [H1]. Rozwiązaniem problemu odzysku fotokatalizatora może być immobilizacja proszku na podłożu (kulki szklane, sita molekularne itp.), stąd racjonalne wydawało się przygotowanie warstwy tlenku tytanu bezpośrednio na stałym podłożu (blaszka tytanowa) za pomocą femtosekundowych impulsów laserowych ($\lambda = 1030$ nm) [H2] w celu wyeliminowania wad proszku.

Poszukując odpowiednich fotokatalizatorów głównie brałam pod uwagę właściwości optyczne nanomateriału, stabilność w roztworach wodnych, niski koszt oraz nieznaczny wpływ na środowisko naturalne. Przy tych założeniach naturalnym wyborem wydawały się:

- (a) dwutlenek tytanu TiO₂ – powszechnie stosowany fotokatalizator (nanoproszek);

(b) TiO_2 domieszkowany siarką (nanoproszek, $\text{TiO}_2\text{:S}$) – absorpcja promieniowania przesunięta w kierunku zakresu widzialnego;

(c) TiO_x – warstwy tlenkowe immobilizowane na mikro/nano interfejsie powierzchni płytki tytanowej;

(d) 2D- MoS_2 – naturalnie występujący minerał (molibdenit) charakteryzujący się absorpcją promieniowania z zakresu widzialnego, otrzymany w postaci nanokartek;

(e) Fe_3O_4 – magnetyt, minerał powszechnie występujący w skorupie ziemskiej, o szerokim zakresie absorpcji promieniowania.

Jako substancje modelowe stosowałam: fenol (PhOH), 2,6-dibromometylofenol (DBMF), bisfenol A (BPA), 4,4'-izopropylidenobis(2,6-dibromofenol) (TBBPA), błękit bromofenolowy (BPB), błękit metylenowy (MB). Taki dobór związków testowych miał na celu umożliwić prześledzenie rodzaju procesu przebiegającego podczas fotokatalitycznej degradacji (AOPs, ARPs).

4.3.3.1 Badania własne

Przeprowadzone przeze mnie badania dotyczyły zastosowania fotokatalizy do rozkładu trwałych zanieczyszczeń organicznych w roztworach wodnych, otrzymywania nowych materiałów fotokatalitycznych, sprawdzenia użyteczności procesów fotokatalitycznych jako etapu wstępnego oczyszczania ścieków.

Badania obejmowały następujące problemy:

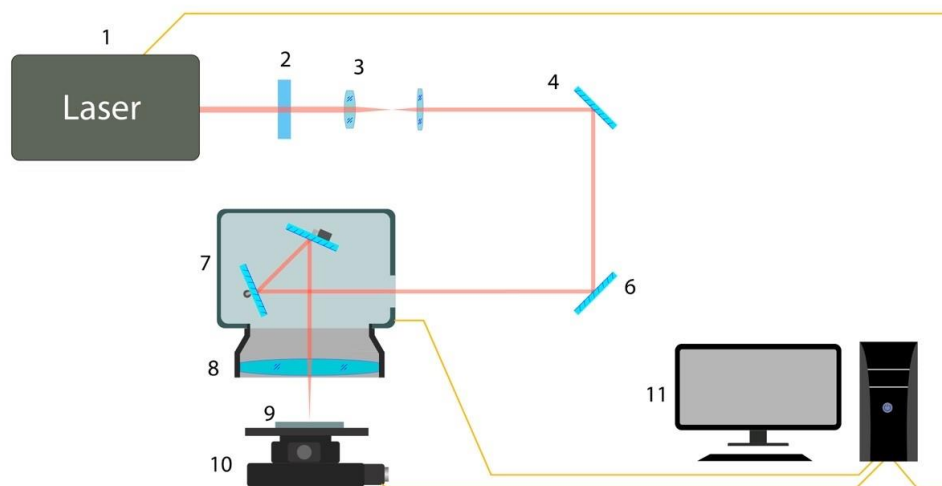
- ✓ Rozkład halogenopochodnych – rola procesów oksydacyjnych i redukcyjnych
- ✓ Określenie cech efektywnego katalizatora procesów rozkładu halogenopochodnych
- ✓ Weryfikacja efektywności rozkładu halogenopochodnych w badaniach biodegradacji roztworów po fotokatalizie na osadzie czynnym oraz testach toksyczności ostrej wobec wybranych organizmów wodnych.

4.3.3.2 Otrzymywanie katalizatorów

TiO_2 325 mesh, o czystości 95% (S0) zakupiono z firmy Aldrich i stosowano bez dodatkowego oczyszczania. Katalizatory domieszkowane siarką (S1, S2) [H1] przygotowano ucierając kwas metatytanowy (MA) i tiomocznik (TU) w moździerzu agatowym, aby uzyskać jednorodną masę. Następnie wyżarzano w atmosferze powietrza w temperaturze 500 °C przez 1 godzinę. S1 otrzymano w stosunku molowym 1:0,44, a S2 1:1,34 MA:TU.

Mikro/nano struktury fotokatalityczne immobilizowane na stałym podłożu przygotowano używając płytek tytanowych (grubości 0,6 mm, o czystości 99,995% zakupionych z firmy Sigma-Aldrich) o wymiarach 10 mm x 10 mm [H2]. Warstwy tlenkowe na powierzchni płytek

zostały wytworzone za pomocą femtosekundowego układu laserowego „PHAROS” (Rys. 1) przy podstawowej długości fali 1030 nm i czasie trwania impulsu 266 femtosekund. Strukturyzację laserową przeprowadzono przy dostępie powietrza. Reżymy obróbki laserowej zestawiono w Tabeli 1.

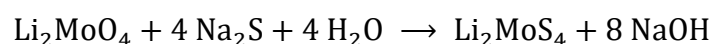


Rysunek 1. Schemat układu lasera: laser (1), płytkę półfalową (2), ekspander wiązki (3), lustro (4, 6), galwoskaner (7), soczewka F-Theta (8), próbka (9), sześcioośmowy pozycjoner Standa (10), PC (11); [H2].]

Tabela 1. Parametry lasera użyte do przygotowania immobilizowanych katalizatorów (P_a, P_b) [H2].

| Próbka | Energia na impuls, E_p (μJ) | Częstotliwość powtarzania, RR (kHz) | Krok (μm) | Szybkość skanowania, V_s (m/s) | Polaryzacja | Czas trwania impulsu, τ (fs) |
|--------|--|-------------------------------------|------------------------|----------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| P_a | 0.9 | 200 | 10.5 | 1.05 | \perp | 266 |
| P_b | 5 | 1000 | 9 | 0.12 | \perp | 266 |

Nanostruktury MoS_2 syntezowano [H3] metodą dwustopniową. W pierwszym etapie w reakcji roztworów Li_2MoO_4 z Na_2S otrzymano osad Li_2MoS_4 zgodnie z równaniem reakcji:



W drugim etapie Li_2MoS_4 zmieszano z roztworem chlorku hydrazyny, pH mieszaniny doprowadzono do wartości 7,8 za pomocą 0,1 M HCl i umieszczono w pokrytym Teflonem autoklawie. Mieszaninę reakcyjną ogrzewano przez 24 h w temperaturze 473 K. Powstały, czarny osad odsączono, trzykrotnie myto wodą destylowaną, a na koniec etanolem. Osad oddzielono przez odwirowanie i wysuszono w temperaturze 313 K.

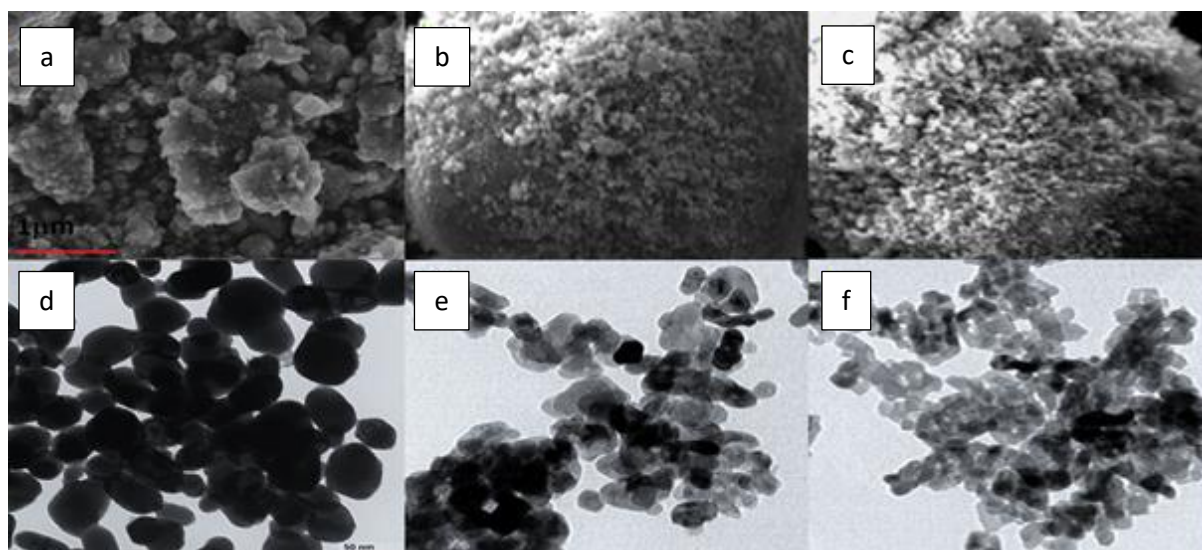
Katalizatory magnetytowe zakupiono w firmie Sigma-Aldrich: F1 - wielkość cząstek poniżej 5 μm , $d = 4,8\text{-}5,1 \text{ g cm}^{-3}$, o czystości 95%; F2 - wielkość cząstek poniżej 50 nm, $d = 4,8\text{-}5,1 \text{ g cm}^{-3}$, czystość >98% (dane podane przez producenta).

4.3.3.3 Charakterystyka katalizatorów

4.3.3.3.1 Morfologia

Morfologia i wielkość przygotowanych w pracy [H1] nanocząstek domieszkowanego siarką TiO_2 (S1, S2) oraz komercyjnie dostępnego dwutlenku tytanu (S0) były obserwowane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, VEGA XMH) i transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM, JEOL-JEM-1011).

Analiza obrazów SEM katalizatorów S1, S2 i S0 (Rys. 2 a–c) wykazała niewielkie różnice w morfologii badanych materiałów [H1]. Wszystkie materiały składały się z agregatów kryształów. Agregaty S1 i S2 zawierały ultradrobne kryształy, podczas gdy kryształy agregatów S0 były większe. Znajduje to odzwierciedlenie w powierzchni właściwej katalizatorów. Wykonana analiza EDS (rentgenowskiej spektroskopii energodispersyjnej, *ang. Energy Dispersive Spectroscopy*) wykazała, że zawartość siarki w próbce S2 była większa niż w S1 i wynosiła odpowiednio 0,36 i 0,15 [atom %]. Analiza obrazów TEM (Rys. 2 d – f) wykazała również różnice w rozmiarach katalizatorów. Obrazy TEM pokazują, że nanocząstki mają kulisty kształt o średnicy ok. 50 dla S0, 25 i 15 nm odpowiednio dla S1 i S2.



Rysunek 2. Mikrostruktura katalizatorów na bazie TiO_2 , obrazy SEM S0 (a), S1 (b), S2 (c) (skala 1 μm); obrazy TEM S0 (d), S1 (e), S2 (f) (skala 50 nm) [H1].

Otrzymane na podłożu tytanowym metodą napromieniowania ultrakrótkimi impulsami laserowymi warstwy tlenkowe [H2] były analizowane z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM, Vega3). Analizę przeprowadzono na całej powierzchni próbki. Skład pierwiastkowy próbek oceniono metodą analizy półilościowej EDS (rozdzielczość analizy 1%). Warstwy tlenkowe składały się głównie z tlenu i tytanu (Tabela 2).

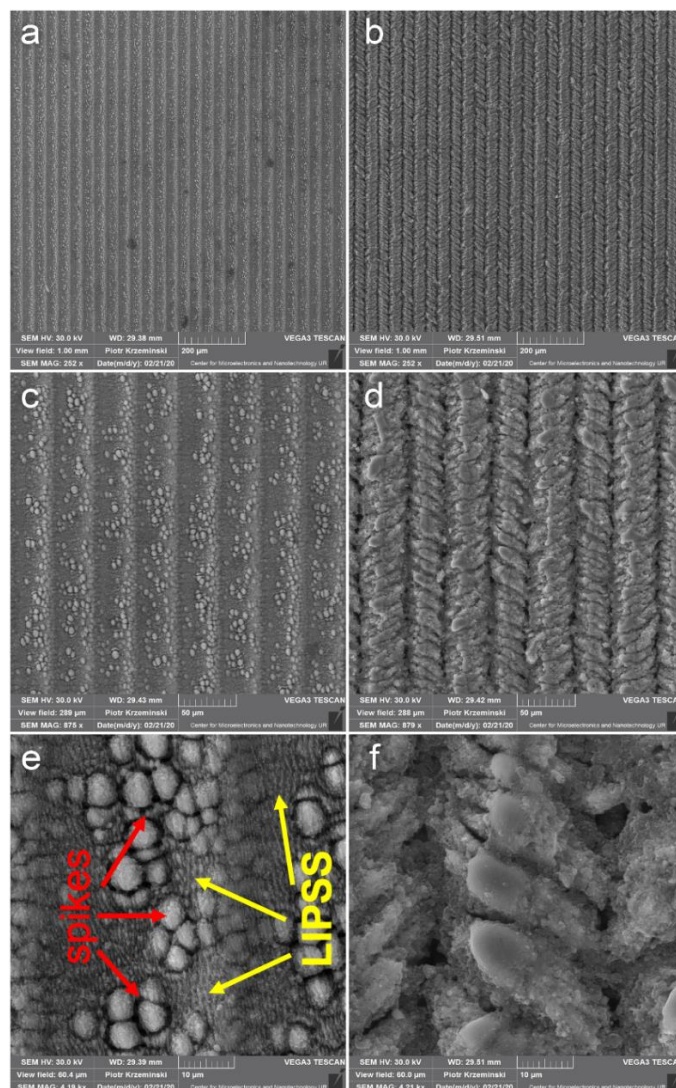
Tabela 2. Oszacowane na podstawie pomiarów EDS stężenie pierwiastków (procent atomowy) w warstwie zewnętrznej płytek tytanowych [H2].

| Próbka | Ti [%] | O [%] |
|----------------------|--------|-------|
| Płytki Ti (kontrola) | 84 | 16 |
| P_a | 80 | 20 |
| P_b | 46 | 54 |

Spolaryzowane liniowo femtosekundowe impulsy fali elektromagnetycznej lasera powodują głównie ablację powierzchni metalu. Indukują także tworzenie samoorganizujących się mikro/nanostruktur, które są tzw. indukowanymi laserowo periodycznymi strukturami powierzchniowymi, czyli LIPSS (*ang. Laser Induced Surface Structure*) [11]. LIPSS, inaczej zwane „zmarszczkami powierzchniowymi” lub „nanosiatkami”, są quasi-równoległymi okresowymi rowkami wytwarzanymi na powierzchni materiałów przez promieniowanie laserowe, których okres jest proporcjonalny do długości fali lasera.

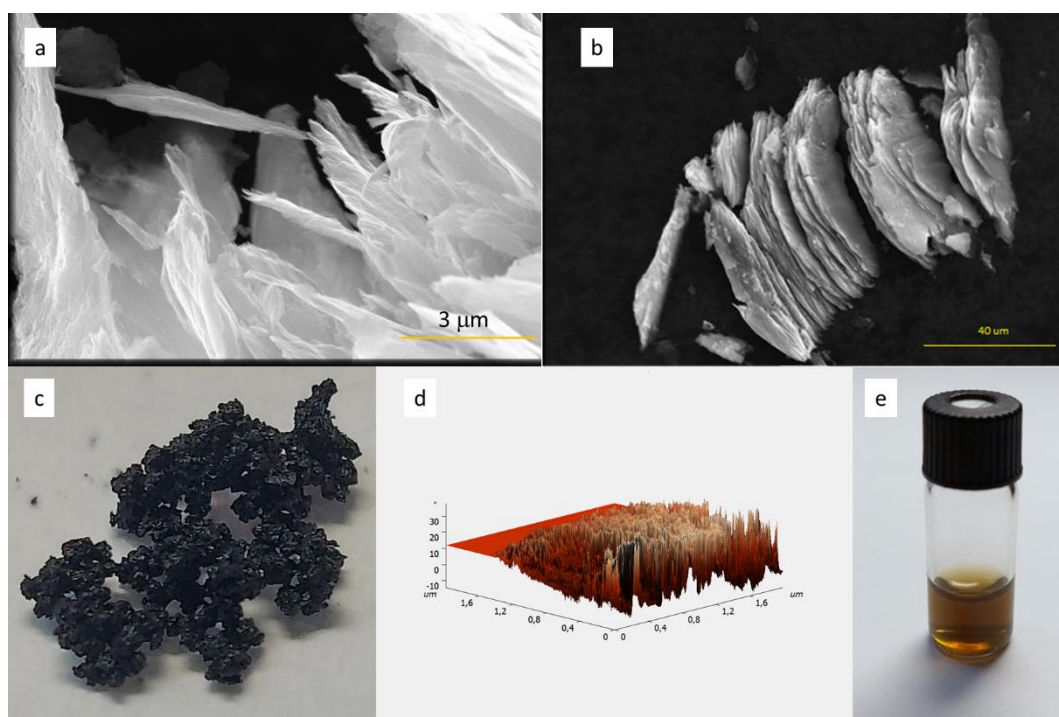
Obrazy ze skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) samoorganizujących się mikro/nano struktur pokazano na Rys. 3 a – f przy różnych powiększeniach. Płytki tytanowe obrabiano przy długości fali 1030 nm skupioną wiązką ($10 \mu\text{m}$ przy $1/e^2$) skanującą powierzchnię próbki za pomocą dwóch różnych ustawień laserowych, co dało początek strukturom nazwanym P_a (Rys. 3 a, c, e) i P_b (Rys. 3 b, d, f) [H2]. Efektem oddziaływania wiązki promieniowania lasera z powierzchnią płytki tytanowej jest powstawanie struktur LIPSS na obrzeżach plamki lasera, podczas gdy tak zwane samoorganizujące się struktury „kolcowe” pojawiają się w centralnej części (Rys. 3 a, c, e). „Kolce” to samoorganizujące się struktury, które mają kulisty kształt w skali mikrometrów, generowane przez spolaryzowane ultrakrótkie impulsy o energii na impuls znacznie powyżej progu ablacji. Kolejnym warunkiem tworzenia kolców jest wysoka częstotliwość powtarzania, aby utrzymać proces akumulacji ciepła. Taka akumulacja ciepła skutkuje złożonymi procesami hydrodynamicznymi, co sugerują również Tsibidis i in. [12]. Okres LIPSS wynosi około 800 nm, podczas gdy rozmiar kolca wynosi 7–8 mikronów [H2]. Zatem strukturę P_a można scharakteryzować jako heterostrukturę między nanostrukturami a mikrostrukturami. Obróbka laserem P_b spowodowała powstawanie struktur „jodełkowych” (Rys. 3 b, d, f) [H2], które po raz pierwszy zademonstrowano w pracy Garcell’a i in. [13] dla miedzi. Struktury w jodełkę tworzą pojedynczy kanał z ukośnymi i osiowo symetrycznymi „zmarszczkami”. Ich okres wynosi około 10 mikronów [H2]. Porównanie moich wyników z wynikami Huang’a [14] sugeruje, że zwiększenie częstotliwości powtarzania ($>400 \text{ kHz}$) mogło spowodować powstanie struktur jodełkowych. Warstwy tlenków powstały na powierzchni płytek Ti podczas ablacji laserowej w obecności powietrza [H2] stąd nie przeprowadzono dalszej obróbki oksydacyjnej.

Pomiary EDS [H2] (Tabela 2) wykazały, że powierzchnia P_b ma większą ilość atomów tlenu niż powierzchnia P_a. Obrazy SEM (Rys. 3) pokazują różnice w morfologii powierzchni próbek. P_b wykazuje inną morfologię powierzchni płytki tytanowej niż P_a; co może sugerować inny skład warstw powierzchniowych. Wyniki analizy EDS wykazały, że stechiometria warstwy P_a odpowiada formule sumarycznej $TiO_{0,75}$, natomiast powierzchnia P_b ma inną stechiometrię z wyższą zawartością tlenu (prawdopodobnie składa się z mieszaniny tlenków). Sześcienne związki TiO_x mają szeroki zakres jednorodności z x w zakresie od około 0,75 do 1,30 i całkowitą zawartością wakancji w zakresie od 11 do 20% [H2]. Stężenia wolnych kationów i anionów zmieniają się w sposób ciągły w tym zakresie w uporządkowany sposób [15]. W warstwach TiO_x z niedoborem tlenu stany energetyczne wakuu tlenu powstają poniżej minimum pasma przewodnictwa [16]. Powoduje to zmniejszenie energii potrzebnej do fotowzbudzenia elektronów i poprawę właściwości fotokatalitycznych.



Rysunek 3. Obrazy SEM płytek o strukturze powierzchniowej (detektor ETD z trybem SE); struktury „kolcowe” - P_a (a, c, e); struktury w jodełkę - P_b (b, d, f) [H2].

Morfologię MoS₂ badanego w pracach [H3, H4] obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową (FESEM) Helios NanoLab 650. MoS₂ miał strukturę warstwową, którą przedstawia Rys. 4 a i b [H3]. Widok makroskopowy materiału przedstawiono na Rys. 4 c. Lokalną morfologię próbki obserwowano za pomocą mikroskopii sił atomowych (Rys. 4 d) [H3, H4]. Topografia powierzchni obserwowana dla MoS₂ była szorstka z licznymi „górami” i „dolinami”. Sugeruje to, że próbka składa się z wielu struktur przypominających arkusze (miała charakter materiału dwuwymiarowego, 2D, Rys. 4 a i b), tworzących obiekty warstwowe.

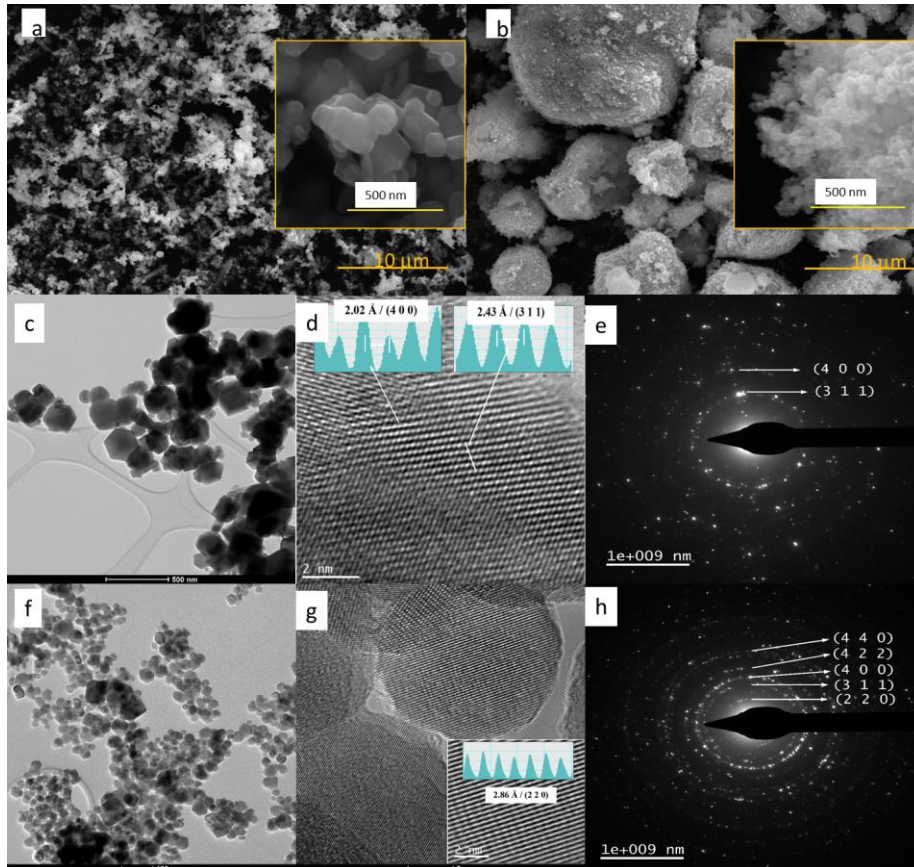


Rysunek 4. Morfologia w mikroskali (SEM) MoS₂ w różnych miejscach, różne powiększenia (a, b) morfologia MoS₂ w makroskali (c), mapa wysokości AFM (d), wodna zawiesina MoS₂ (e) [H3, H4].

Morfologię katalizatorów Fe₃O₄ obserwowano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego z emisją polową (FESEM; Zeiss Ultra 55) [H5]. Obrazy TEM (jasne pole (BFTEM)), wysoka rozdzielczość (HRTEM) i wybrane widma dyfrakcji powierzchniowej (SAED) uzyskano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego Titan Themis [H6].

Morfologia katalizatorów magnetytowych stosowanych w pracach [H5-H8] pokazana na rysunkach 5 a i b (obrazy SEM) [H5] przedstawia aglomeraty nanokrystaliczne o wielkości cząstek od 100 do 400 nm (Rys. 5 a) dla katalizatora F1 oraz 25 i 100 nm (Rys. 5 b) dla F2 [H5]. Analizując obrazy BFTEM (Rys. 5 c) [H6] uzyskane dla próbki F1, można zauważyć, że jest ona wysoce niejednorodna pod względem kształtu i wielkości struktur, w zakresie od 50 - 250 nm. Kryształy próbki F1 mają kształt wielościenny, sześciokątny i kulisty. Szczegółowy widok pokazany na obrazie HRTEM ujawnia wysoki stopień krystalizacji, gdzie możemy

zidentyfikować orientacje kryształów odpowiadające indeksom Millera (4 0 0) i (3 1 1) odpowiednio 2,02 Å i 2,43 Å (Rys. 1 d). Widmo SAED uzyskane dla próbki F1 wykazuje, że badaną fazą jest Fe₃O₄ odpowiadający ICDD 00-026-1136 (Rys. 5 e). Uzyskany obraz dyfrakcyjny potwierdza również duży rozmiar cząstek, ponieważ wzory nie składają się z wyraźnie koncentrycznych kół, ale raczej z kropek rozsianych po obrazie. Analizując obrazy BFTEM uzyskane dla próbki F2 (Rys. 5 f) [H6], można zaobserwować, że próbka jest jednorodna pod względem kształtu i wielkości cząstek, gdzie wielkość cząstki wynosi około 25 nm. Istnieją również nieliczne większe cząsteczki, o wielkości nie przekraczającej 100 nm. Próbka składa się z cząstek o kształcie wielościennym i kulistym, z przewagą kulistych. Szczegółowy widok przedstawiony na obrazie HRTEM (Rys. 5 g, zagnieżdżenie) wskazuje na wysoki stopień krystalizacji cząstki, w której możemy zidentyfikować orientacje kryształów odpowiadające indeksom Millera (4 0 0) i (2 2 0) odpowiednio 2,02 Å i 2,86 Å. Badane cząsteczki są monokrystaliczne, co oznacza, że składają się z jednego kryształu. Widmo SAED uzyskane dla próbki F2 (Rys. 5 h) pokazuje, że otrzymaną fazą jest Fe₃O₄ odpowiadający ICDD 00-026-1136. Uzyskany wzór potwierdza, że w cząstki są niewielkich rozmiarów, ponieważ składa się z wyraźnie koncentrycznych okręgów.



Rysunek 5. Obrazy SEM katalizatora F1 (a) i F2 (b) [H5]; Obrazy TEM w jasnym polu uzyskane na próbce F1 (c) i F2 (f); Obrazy HRTEM uzyskane na próbce F1 (d) i F2 (g); Wzór SAED uzyskany na próbce F1 (e) i F2 (h) [H6].

4.3.3.3.2 Charakterystyka strukturalna

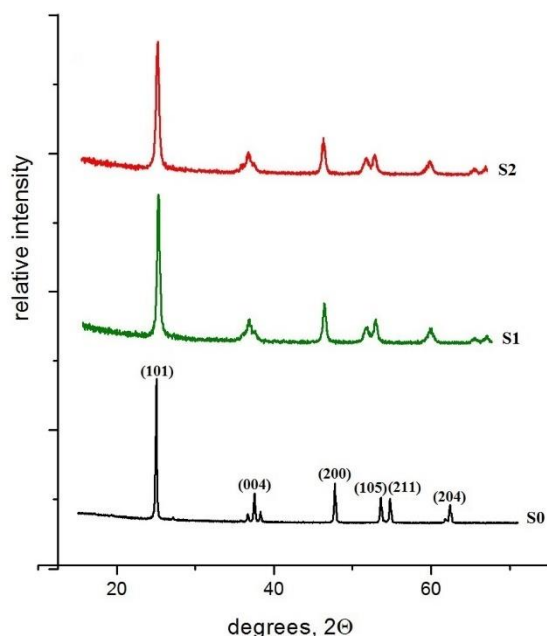
Identyfikację fazową badanych katalizatorów przeprowadzono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru D8 Advance (Bruker, Ettlingen, Niemcy) stosując promieniowanie $\text{Cu K}\alpha$ o długości fali 0,15406 nm. Średnie rozmiary krystalitów (D) próbek obliczono na podstawie szerokości linii proszkowej XRD, wykorzystując równanie Debye’a – Scherrera (1) [17,18]:

$$D = 0.89\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

, gdzie α , β i θ są odpowiednio długością fali promieniowania X, pełną szerokością w połowie maksimum (FWHM, w radianach) i kątem Bragga.

Pomiary optyczne katalizatorów przeprowadzono za pomocą spektrofotometru UV–Vis–NIR firmy Agilent Technologies Cary Series w zakresie długości fal od 180 do 1200 nm.

Widma XRD S0, S1 i S2 przedstawiono na rysunku 6 [H1]. Dane uzyskane z pomiarów dyfrakcji proszkowej wykazały, że badane materiały mają strukturę anatazu. Średnie rozmiary krystalitów S0, S1, S2 wynoszą odpowiednio 46,0, 20,0 i 18,5 nm.



Rysunek 6. Widma XRD TiO_2 domieszkowanego siarką (S1, S2) i TiO_2 dostępnego handlowo (S0) [H1].

Wprowadzenie siarki do struktury TiO_2 miało na celu modyfikację struktury pasm elektronowych dwutlenku tytanu. Z punktu widzenia efektywności degradacji fotokatalitycznej równie istotnymi informacjami, jak znajomość energii pasma wzbronionego, są energia pasma

przewodnictwa (E_{CB}) i pasma walencyjnego (E_{VB}). Energia pasm przewodnictwa i walencyjnego jest związana z potencjałami redox (E^0 , [V]) wytworzonych na powierzchni katalizatora e^- i h^+ (odpowiednio w paśmie przewodnictwa i paśmie walencyjnym) po wzbudzeniu optycznym. Wygodne porównanie E_{CB}^0 i E_{VB}^0 z jednoelektronowymi potencjałami redox związków organicznych pozwala ocenić ewentualną skuteczność fotokatalizatora w reakcji degradacji tych związków. Standardowe potencjały (E^0) obliczono [H1] z różnicy między energią pasma a energią Fermiego (E_F), ponieważ E_F jest odpowiednikiem potencjału zerowego względem SHE (standardowa elektroda wodorowa).

Katalizatory S1 i S2 z domieszką siarki wykazywały większą absorbancję w zakresie światła widzialnego niż S0 [H1]. Nie zaobserwowano natomiast wyraźnej zależności absorpcji promieniowania od zawartości siarki.

Optyczne pasmo wzbronione (E_{bg}) dla próbek obliczono [H1] z zależności Tauc'a wykorzystując równanie:

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

gdzie n wynosi odpowiednio 0,5 i 2 dla przejść skośnych i bezpośrednich [19]. Na wykresach $(\alpha h\nu)^n = f(h\nu)$ energię optycznego pasma wzbronionego E_{bg} wyznaczono przez ekstrapolację liniowej części wykresu do $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (Rysunek 7 B).

Krawędź absorpcji optycznej w S1, S2 i S0 charakteryzowała się obecnością wykładniczego ogona. Może to wynikać z zaburzeń strukturalnych spowodowanych atomami domieszki, ich chaotycznym rozmieszczeniem, różnicami w średniej wielkości i zaburzeń sieci krystalicznej. Współczynnik absorpcji w pobliżu krawędzi pasma wykazuje zależność wykładniczą (równanie 3) od energii fotonu [20]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right) \quad (3)$$

gdzie gęstość stanu jest reprezentowana przez współczynnik absorpcji (α) dla danej energii fotonu ($h\nu$). α_0 — stała, E_U — oznacza energię Urbacha, która odpowiada szerokości ogona pasma.

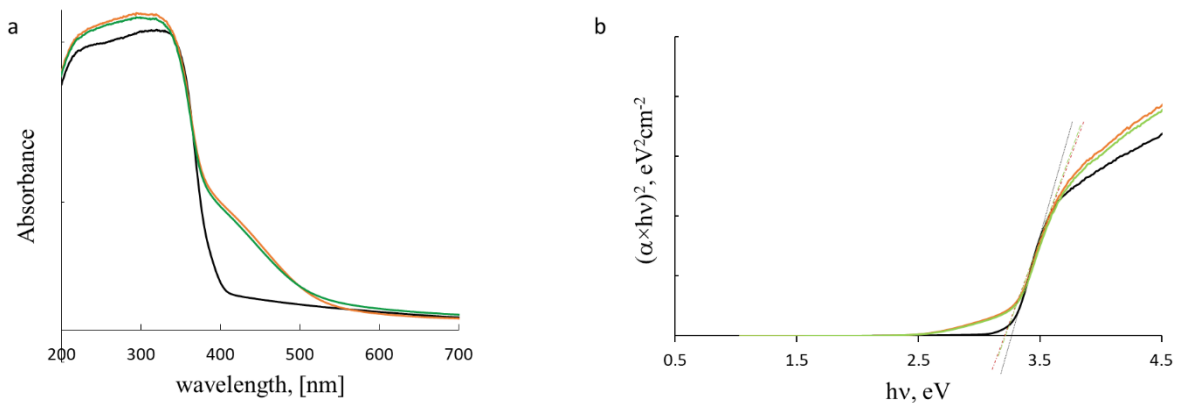
Energie Urbacha obliczono [H1] jako odwrotność nachylenia liniowej niskoenergetycznej części wykresu $\ln(\alpha)$ względem energii fotonu ($h\nu$). W przypadku półprzewodników ogon Urbacha jest powiązany ze stopniem nieuporządkowania kryształów i defektów [20]. Próbki o niskim poziomie domieszek, defektów i interakcji elektron-fonon mają zwykle małe wartości E_U . Rosnący trend wartości E_U po domieszkowaniu jest spowodowany rosnącymi zaburzeniami w sieci krystalicznej S1 i S2 [H1]. Niższa energia Urbacha wskazuje na mniejszą gęstość defektów w katalizatorze S0.

Domieszkowanie innymi atomami jest najczęściej stosowaną techniką zwiększania absorpcji optycznej dwutlenku tytanu. Zawężając pasmo wzbronione poprzez wprowadzenie płytkich poziomów domieszek, powodujemy, że przejście elektronów z pasma walencyjnego do poziomów domieszek może być wzbudzone przez fotony o niskiej energii. Ponadto, ze względu na konfigurację $3d^0$ jonu Ti^{4+} , struktura elektronowa TiO_2 może być łatwo modyfikowana poprzez wprowadzenie nowego stanu donorowego w paśmie wzbronionym. Jak widać na Rys. 7 a, pasmo absorpcji w TiO_2 pozwala na absorpcję promieniowania jedynie z zakresu UV. W przypadku TiO_2 domieszkowanego S pasmo absorpcyjne jest rozciągnięte na obszar światła widzialnego.

Maksymalna długość fali absorbancji jest związana z energią pasma przewodnictwa zgodnie z teorią kwantową. Równanie fotoenergii (4):

$$E_{cb} = \frac{h \cdot c}{\lambda_{max}} \quad (4)$$

umożliwia obliczenie energii pasma przewodnictwa (E_{CB}) z widm absorpcji UV-Vis (λ_{max} - maksymalna długość fali absorbancji, h - stała Plancka, c - prędkość światła w próżni). Odjęcie wartości energii bezpośredniej przerwy elektronowej (E_{bgd}) od wartości energii pasma przewodnictwa (E_{CB}) daje energię pasma walencyjnego (E_{VB}) katalizatora. Korzystając z pochodnej funkcji $Abs = f(\lambda)$, znaleziono λ_{max} (98% nasycenia krawędzi); co pozwoliło na wyznaczenie wartości E_{CB} dla katalizatorów S0, S1 i S2 [H1].



Rysunek 7. Widmo UV-Vis katalizatorów (a); Wykres Tauc'a cząstek katalizatora, estymacja pasma wzbronionego (c); czarna linia reprezentuje handlowy anataz (S0), zielona linia reprezentuje S1, a pomarańczowa linia S2. Dane z pracy [H2].

Znając A_{max} ($\sim E_{bgd}$) będące maksymalną wartością absorpcji na krawędzi absorpcji UV, można obliczyć poziom energii Fermiego (E_F) stosując funkcję rozkładu Fermiego-Diraca (5) [21],

$$A_{max} = \frac{1}{\left(1 + \exp\left(\frac{E_F - h\nu}{k_B T}\right)\right)} \quad (5)$$

gdzie $h\nu$ - energia fotonu w maksimum absorpcji, k_B - stała Boltzmanna, a T - temperatura bezwzględna. Wykreślenie funkcji $k(\lambda)$ pokazuje, że ta funkcja ma krawędzie absorpcji w zakresie UV A.

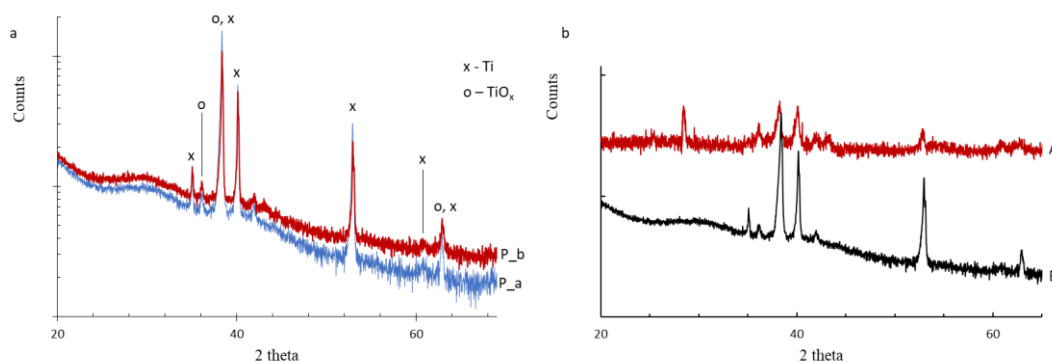
Oszacowane wartości E_U , E_F , E_{CB} i E_{VB} oraz potencjały redukcyjne E_{CB}^0 i E_{VB}^0 (vs. SHE) przedstawiono w Tabeli 3 [H1].

Tabela 3. Wartości energii optycznych katalizatorów [H1]

| Wielkość cząstki z pomiaru XRD, nm | E_{bgd}^a , eV | E_{bgi}^b , eV | E pasma domieszki[eV] | | E_U , eV | E_F , eV | E_{CB} , eV | E_{CB}^0 , V vs. SHE | E_{VB} , eV | E_{VB}^0 , V vs. SHE |
|------------------------------------|------------------|------------------|------------------------|------|------------|------------|---------------|------------------------|---------------|------------------------|
| | | | | | | | | | | |
| S0 | 46.0 | 3.26 | 2.86 | - | 0.27 | 3.46 | 3.69 | -0.23 | 0.43 | +3.03 |
| S1 | 20.0 | 3.24 | 2.68 | 1.81 | 0.32 | 3.59 | 3.77 | -0.16 | 0.53 | +3.06 |
| S2 | 18.5 | 3.22 | 2.64 | 1.89 | 0.33 | 3.60 | 3.78 | -0.18 | 0.56 | +3.04 |

^a – energia przerwy bezpośredniej; ^b – energia przerwy skośnej

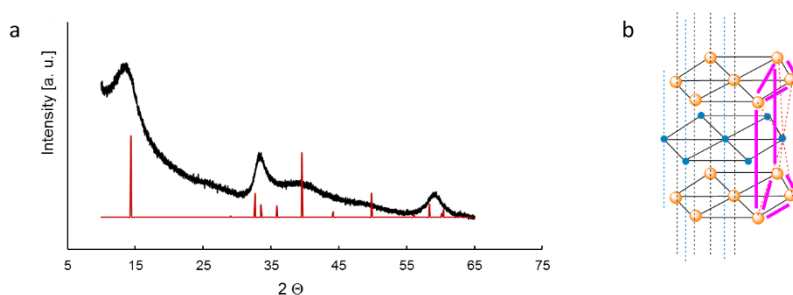
Analiza widm XRD próbek P_a i P_b wskazuje na ich krystaliczny charakter (Rys. 8 a) [H2]. Zaobserwowane pasma XRD można przypisać Ti (refleksy przy 38, 40 i 52,5 °2θ) oraz TiOx (TiO i TiO₂) (36, 38, 41, 42, 53, 61 i 63 °2θ) [H2]. Nie zaobserwowano refleksów charakterystycznych dla innych faz. Do przypisania pasm wykorzystano bazę danych ICDD PDF [22] oraz krystalograficzną otwartą bazę danych COD [23]. Dyfrakcja wiązki równoległej przy kącie ślizgowym (GID-XRD) umożliwia zbadanie warstwy powierzchniowej pokrywającej płytkę Ti. Zaobserwowane refleksy (36, 42 i 61 °2θ) [H2] wskazują głównie na sześcienny TiO (COD 1536851 i F3m225) w warstwie powierzchniowej (Rys. 8 b). Próbki P_a i P_b miały poziomy krystaliczności: odpowiednio ~70% (P_a) i ~80% P_b (mierzone w zakresie kątów: 20–69 °2θ) [H2].



Rysunek 8. Widma XRD próbek P_a – struktura „kolców”; P_b – struktura „jodełki”. Analiza fazy krystalicznej próbek P_a i P_b (a); porównanie widm mierzonych w trybie wiązki równoległej przy kącie ślizgowym (GID, A) i geometrii Bragg-Brentano (XRD, B) dla próbki P_b (b). Dane z [H2].

Strukturę MoS₂ analizowano za pomocą pomiarów XRD (Rys. 9 a) [H3]. Otrzymane piki są charakterystyczne dla 2H-MoS₂ (Karta JCPDS nr 01-087-2416, P63/mmc) [22]

z parametrami sieci $a = 3,17 \pm 0,0035 \text{ \AA}$ i $c = 14,17 \pm 0,026 \text{ \AA}$ [H3]. Komórka elementarna jest przedstawiona na Rys. 9 b. Każda warstwa MoS_2 ma płaszczyznę heksagonalnie ułożonych atomów molibdenu umieszczoną pomiędzy dwiema płaszczyznami heksagonalnie ułożonych atomów siarki, z kowalencyjnie związanymi atomami S–Mo–S w trygonalnym pryzmatycznym układzie tworzącym heksagonalną strukturę krystaliczną. Wyniki XRD potwierdziły, że otrzymany materiał miał czystą fazę 2H. Zaobserwowano pięć pików dyfrakcyjnych, które można przypisać do płaszczyzn (002), (100), (103), (105) i (110) MoS_2 , wartości 2θ wynosiły odpowiednio: 13,95; 33,3; 39,8; 48,2; i 59,2 [H3]. Poszerzenie pików przy 13,95 $^\circ 2\theta$ wskazuje na morfologię krystalitów podobną do arkusza o średniej wielkości 50 nm [H3]. Otrzymane widmo XRD MoS_2 jest porównywalne z tym, które opisali Quilty i in. [24] oraz Ortis-Quiles i Cabrera [25]. Potwierdza to, że otrzymany materiał jest warstwowy. Warstwowy MoS_2 zachowuje się jak półprzewodnik typu n. Linia d_{002} obserwowana przy $2\theta = 13,95$ [H3] wykazała przesunięcie w kierunku niższego kąta w odniesieniu do objętościowego 2H- MoS_2 . Obserwowane przesunięcie może być spowodowane rozszerzeniem sieci w porównaniu z wzorcowym 2H- MoS_2 ($a = 3,16 \text{ \AA}$, $c = 12,29 \text{ \AA}$, Karta JCPDS nr 01-087-2416, P63/mmc). To rozszerzenie sieci można przypisać fałdowaniu i losowości w ułożeniu warstw MoS_2 [26].



Rysunek 9. Widmo XRD MoS_2 (badana próbka - czarna, wzorcowa - czerwona)(a), Struktura krystaliczna 2H- MoS_2 (b) [H4].

W celu potwierdzenia składu MoS_2 zmierzono widmo XPS (rentgenowskiej spektrometrii fotoelektronów, *ang. X-ray Photoelectron Spectroscopy*) (Rys. 10 a i b) [H3]. Wartości energii wiązania wyniosły 162,6 eV dla S (2p) i 229,6 eV dla Mo (3d) [27]. Inne zaobserwowane sygnały mogą być spowodowane częściowym utlenieniem materiału podczas procesu wyżarzania. Analiza ilościowa dała stosunek Mo:S 1:2,03 [H3, H4], co odpowiada stechiometrii MoS_2 . Na podstawie pomiarów XPS określono również energię pasma walencyjnego jako 1,6 eV (Rys. 10 c) [H3, H4].

Właściwości optyczne MoS_2 analizowano za pomocą widm UV-Vis (Rys. 10 d) [H3]. MoS_2 wykazywał dobrą odpowiedź optyczną na światło ultrafioletowe i widzialne, co można przypisać jego wąskiej przerwie energetycznej. Szerokość pasma wzbronionego 2,03 eV

wyznaczono na podstawie pomiarów widma absorpcyjnego MoS₂. Ponadto w widmie zaobserwowano piki absorpcji przy 1,88 eV (659 nm) i 2,08 eV (596 nm) [H3] związanymi z bezpośrednimi przejściami z pasma walencyjnego podzielonego spin-orbita do pasm przewodnictwa w punkcie K w strefie Brillouina [28,29].

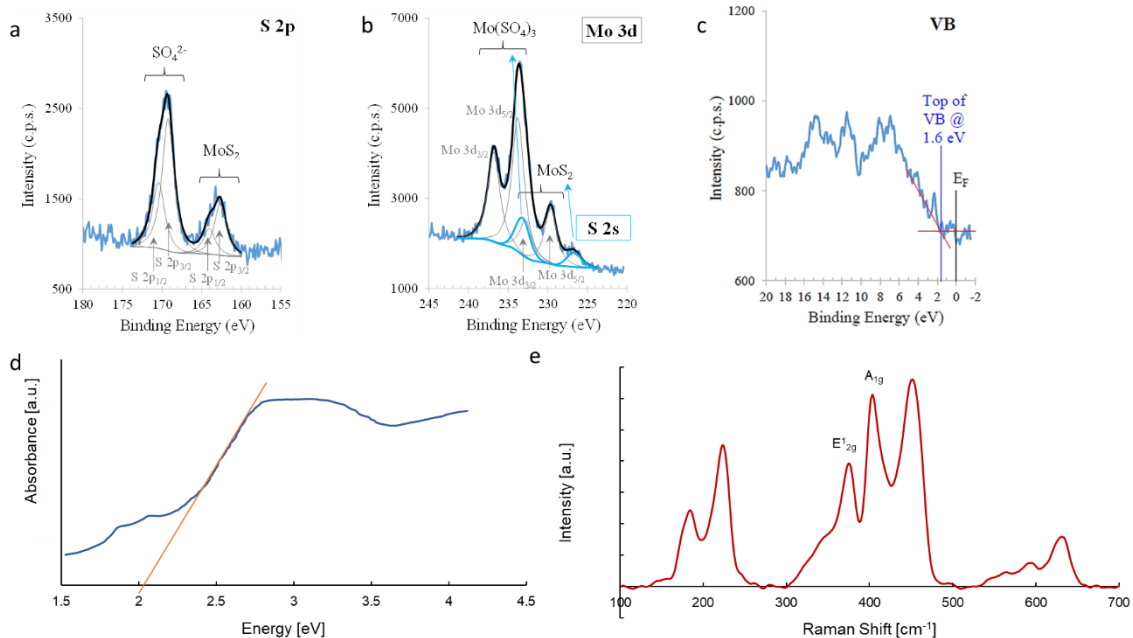
Piki absorpcji w widmie UV-Vis przy 659 i 596 wykorzystano jako referencyjne do oszacowania wielkości cząstek i liczby warstw MoS₂ [H3] przy użyciu metody, którą wcześniej z powodzeniem zastosowali [30,31]:

$$L = \frac{3.5 \frac{Abs_B}{Abs_{350}} - 0.14}{11.5 - \frac{Abs_B}{Abs_{350}}}, (\mu m) \quad (6)$$

$$N = 2.3 \times 10^{36} e^{-54888/\lambda_A} \quad (7)$$

Obliczony rozmiar poprzeczny cząstek (L) wynosił 137 nm, podczas gdy liczbę warstw oszacowano na <5 [H3].

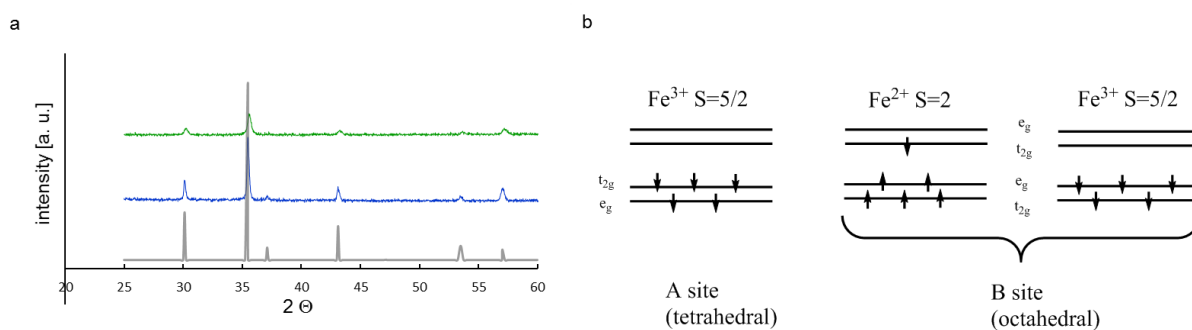
W widmie Ramana (Rys. 10 d) MoS₂ zaobserwowano piki przy 378, 404 i 451 cm⁻¹, [H3] które korelują z trybem fononowym 2H-MoS₂. Pik 2H-MoS₂ przy 378 cm⁻¹ - odpowiada E_{2g}¹ i wynika z przeciwnych wibracji dwóch atomów S w odniesieniu do atomu Mo, pik przy 404 cm⁻¹ przypisuje się A_g¹, związanemu z drganiami tylko atomów S w przeciwnych kierunkach, zaś przy 451 cm⁻¹ przypisany jest podłużnym modom fononów akustycznych [32]. Wyniki te potwierdzają strukturę 2H-MoS₂ badanego materiału.



Rysunek 10. Widmo XPS otrzymanego MoS₂: obszar charakterystyczny dla S (2p) (a) i dla Mo (3d) (b), wyznaczenie energii pasma podstawowego (c); widmo UV-Vis MoS₂ (d); widmo Ramana MoS₂ (e). Dane z prac [H3, H4].

Widma XRD katalizatorów F1 i F2 wykazały, że piki dyfrakcyjne przy $2\theta = 30,2, 35,3, 43,7, 53,9, 57,1$ i $62,7$ (Rys. 11 a) [H5] odpowiadały pikom Fe_3O_4 (kod referencyjny COD 01-089-3854); należały one do sześciennego układu strukturalnego odpowiadającego fasetkom (220), (311), (400), (422), (511) i (440) Fe_3O_4 [22]. Średnie rozmiary krystalitów F1 i F2 wynoszą odpowiednio 46 i 28 nm [H5]. Brak pików (210) i (211) potwierdza, że badane katalizatory były magnetytem.

Fe_3O_4 ma odwróconą strukturę spinelową, zawierającą jony tlenu i jony żelaza, które tworzą struktury tetraedryczne i oktaedryczne, reprezentowane przez $[\text{Fe}^{3+}]_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$, w której pozycja tetraedryczna jest zajęta przez jony Fe^{3+} , a pozycja oktaedryczna jest zajęta przez osiem jonów Fe^{2+} i osiem jonów Fe^{3+} . Stany elektronowe są głównie trzykrotne (t_{2g}) i dwukrotnie (e_g) rozszczepione w polu krystalicznym. Interakcja wymiany skutkuje konfiguracjami o wysokim spinie, jak pokazano na Rys. 11 b, gdzie miejsca Fe^{3+} A i B mogą być reprezentowane odpowiednio przez $e_g^{2\downarrow}t_{2g}^{3\downarrow}$ i $t_{2g}^{3\downarrow}e_g^{2\downarrow}$, a miejsca Fe^{2+} B mogą być reprezentowane przez $t_{2g}^{3\uparrow}e_g^{2\uparrow}t_{2g}^{\downarrow}$. Ze względu na podwójne oddziaływanie wymienne istniejące między Fe^{2+} i Fe^{3+} w miejscach oktaedrycznych z powodu nakładania się orbitali d między atomami żelaza, dodatkowy elektron niskospinowy może przeskakiwać między sąsiednimi miejscami oktaedrycznymi [33]. Ten proces przeskakiwania elektronów silnie zależy od stechiometrii magnetytu. Stechiometrię w magnetycie można przedstawić jako stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (oznaczony jako x).

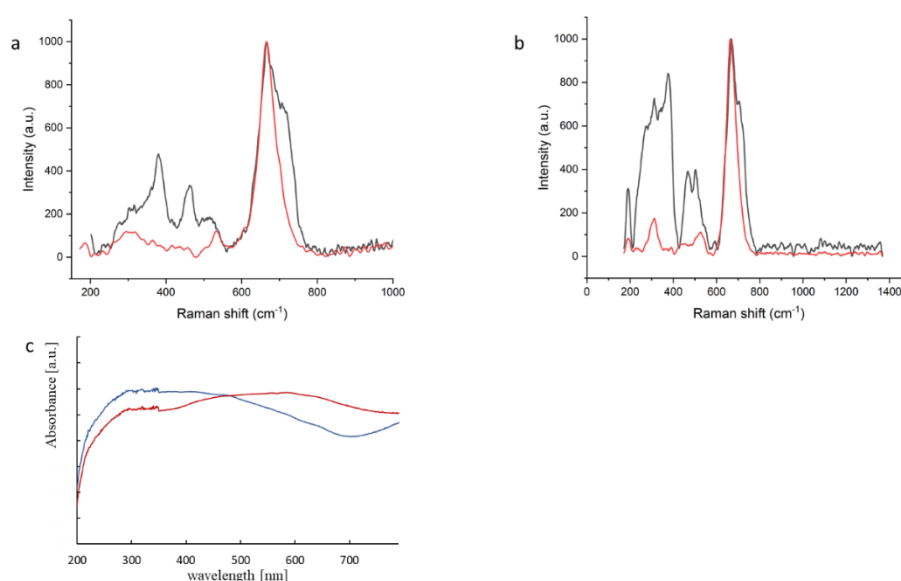


Rysunek 11. Widmo XRD F1 – niebieski, F2 - zielony i widmo wzorca – szary (a); konfiguracje elektronowe jonów żelaza w magnetycie. Dane zaczerpnięte z prac [H5, H6].

Magnetyt o wartościach x w zakresie $0 < x \leq 0,5$ określa się jako magnetyt niestechiometryczny lub częściowo utleniony. Stechiometryczny magnetyt i maghemit znacznie się różnią. Magnetyt jest przewodnikiem (pasmo wzbronione: około 0,1 eV), natomiast maghemit jest półprzewodnikiem (pasmo wzbronione: około 2,0 eV) [34]. Komórka elementarna krystalitu magnetytu jest nieco większa ($\sim 8,40$ Å) niż maghemitu ($\sim 8,34$ Å). Połączenie tych właściwości jest tym, co charakteryzuje magnetyt niestechiometryczny.

Długość krawędzi magnetytowej komórki elementarnej jest liniowo związana ze stechiometrią (dla $x = 0$, $a = 8,3390$; dla $x = 0,25$, $a = 8,3662$; dla $x = 0,5$, $a = 8,3942$) [35]. Znajomość długości komórek elementarnych z pomiarów XRD umożliwiła wyznaczenie x dla badanych katalizatorów: 0,4094 dla F1 i 0,1829 dla F2 [H5]. Wyznaczone wartości x wskazują, że testowanymi katalizatorami były magnetyty niestechiometryczne. F1 o większej średnicy ziarna jest mniej utleniony, podczas gdy F2 jest silnie utleniony. Znajduje to również odzwierciedlenie w energii przerwy elektronowej.

Spektroskopia Ramana jest cenną techniką pozwalającą na identyfikację różnic między nanocząstkami tlenku żelaza ze względu na ich tryby fononowe. Ta technika może być bardzo przydatna do rozróżniania ferrytów spinelowych, na przykład do rozróżniania magnetytu i maghemitu. Zarejestrowane widmo ramanowskie próbki F1 (Rys. 12) [H6] jest typowe dla struktury magnetytu. Najintensywniejszy sygnał zaobserwowano przy 667 cm^{-1} , który można przypisać drganiom A_{1g} . Silny pik przy 667 cm^{-1} jest związany z odwrotną strukturą spinelową magnetytu [36]. Duże szerokości linii (szerokość połówkowa ok. 48 cm^{-1}) można interpretować w kategoriach obecności statycznego zaburzenia elektronowego spowodowanego przypadkowym rozmieszczeniem Fe^{2+} i Fe^{3+} w miejscach B oraz zaburzenia dynamicznego spowodowanego przeskakiwaniem polaronów z Fe^{2+} do Fe^{3+} [37]. Inne typowe linie magnetytu zaobserwowano przy 534 cm^{-1} , 308 cm^{-1} i 191 cm^{-1} , które przypisuje się trzem rodzajom drgań T_{2g} [H6]. Mody T_{2g} pochodzą z wibracji związanych z Fe^{3+} i O^{2-} , podczas gdy Fe^{2+} nie są bezpośrednio zaangażowane. Nie ma dodatkowego pików odpowiadającego jakiegokolwiek innej fazie tlenku żelaza.



Rysunek 12. Widma Ramana F1 (linia czerwona) i F2 (linia czarna) otrzymane po wzbudzeniu falą o długości 633 nm (a) i 785 nm (b); Widma absorpcyjne UV-Vis F1 (czerwony) i F2 (niebieski); [H5, H6].

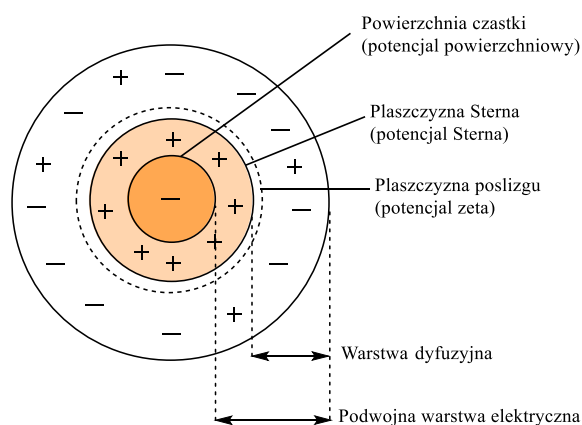
Widmo Ramana próbki F2 jest bardziej złożone i zawiera więcej linii. Podobnie jak w poprzedniej próbce, charakterystyczne pasma magnetytu zidentyfikowano przy 665 cm^{-1} , 525 cm^{-1} , 311 cm^{-1} i 191 cm^{-1} (Rys. 12 a, b) [H6]. Linie odpowiadają modom A_{1g} i T_{2g} . Kolejne pasmo obserwowane przy 464 cm^{-1} można przypisać optycznemu wzbudzeniu magnonowemu [37,38]. Pojawienie się dodatkowych linii (przy ok. 700 cm^{-1} , 380 cm^{-1} , 275 cm^{-1}) [H6] może być związane z brakiem stechiometrii w próbce lub pewnym jej zaburzeniem.

Widma absorpcyjne katalizatorów wykazały zauważalne różnice (Rys. 12 c). Korzystając z widm absorpcyjnych, określono energie przerwy elektronowej dla F1 i F2 na odpowiednio $0,11\text{ V}$ i $1,75\text{ V}$ [H5, H6].

4.3.3.3 Charakterystyka ładunku powierzchni katalizatora

Warunkiem koniecznym przebiegu procesu fotokatalitycznego jest oddziaływanie reagenta z powierzchnią katalizatora. Aby takie oddziaływanie miało miejsce zarówno powierzchnia katalizatora jak i cząsteczka reagenta muszą wykazywać odpowiednie właściwości fizyczne, jak np. ładunek powierzchni katalizatora w roztworze. Ładunek ten możemy określić za pomocą potencjału zeta lub punktu ładunku zerowego.

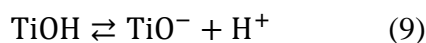
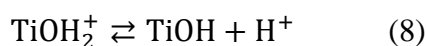
Potencjał zeta (ζ) [39] jest potencjałem występującym w warstwie podwójnej przy powierzchni zdyspergowanych cząstek (Rys.13). Określa się go na granicy poślizgu, w odniesieniu do potencjału w głębi fazy ciągłej. Inaczej mówiąc, jest to potencjał między dyspergantem a warstwą płynu przyczepioną do powierzchni cząstki. Punkt zerowego ładunku powierzchni (*ang. Point of Zero Charge, PZC*) [40]. Jest to wartość pH, dla której liczba powierzchniowych ładunków dodatnich jest równa liczbie powierzchniowych ładunków ujemnych. Dla wartości pH mniejszych od PZC powierzchnia jest naładowana dodatnio (przewaga ładunków dodatnich, preferowana adsorpcja cząstek naładowanych ujemnie), a dla wartości pH większych od PZC – ujemnie (przewaga ładunków ujemnych, preferowana adsorpcja cząstek naładowanych dodatnio).



Rysunek 13. Rozkład ładunków wokół nanocząstki na granicy faz roztwór-ciało stałe

W punkcie PZC układ koloidalny lub zawiesina wykazują zerowy potencjał elektrokinetyczny (tzw. potencjał zeta, ζ), co oznacza, że po przyłożeniu zewnętrznego pola elektromagnetycznego do takiego układu nie zaobserwuje się żadnego ruchu cząstek zawieszonych w elektrolicie. Ogólnie rzecz biorąc, kontrolowanie powierzchniowego ładunku elektrycznego fotokatalizatorów poprzez regulację wartości pH roztworu jest korzystne dla adsorpcji i degradacji naładowanych zanieczyszczeń.

Powierzchnia cząstek TiO₂ rozproszonych w wodzie (S0, S1 i S2) jest pokryta grupami hydroksylowymi. Pomiar potencjału zeta prowadzono w pH=10 (pH stosowane podczas reakcji fotokatalitycznej) [H1]. Ich równowagę jonizacyjną można zapisać jako [41]:



Grupy S-OH obecne w S1 i S2 podlegają podobnym mechanizmom protonowania/deprotonowania prowadzącym do dodatnich i ujemnych ładunków powierzchniowych; są one jednak znacznie bardziej kwaśne, co powoduje wyższą wartość potencjału zeta (S2 = -34,73; S1 = -36,64; S0 = -52,17 mV) [H1]. Zmierzone wartości potencjału ζ dla wszystkich próbek były poniżej -30 mV, co wskazuje na dobrą stabilność wodnych zawiesin badanych materiałów.

Ładunki powierzchniowe katalizatorów wyznaczono [H1] również na podstawie danych miareczkowania potencjometrycznego za pomocą następującego równania:

$$\sigma_o = \frac{F(C_a - C_b) + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]}{m S} \quad (10)$$

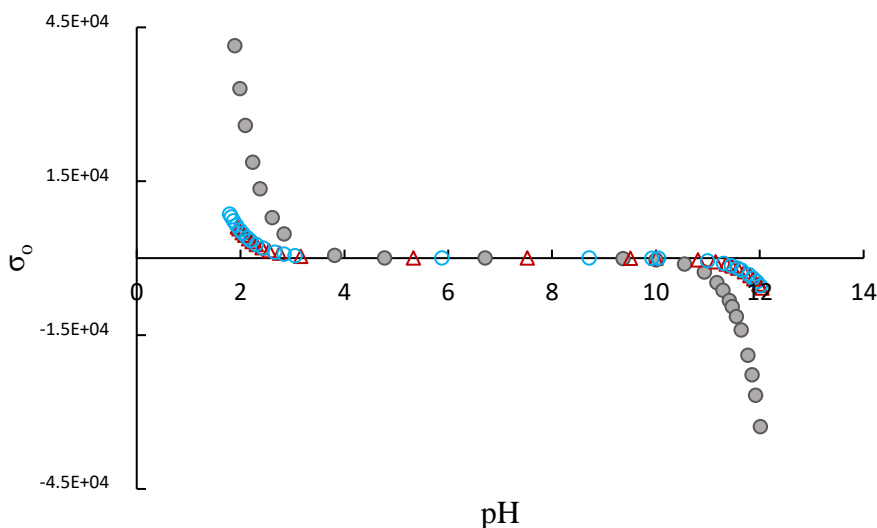
, gdzie σ_o – gęstość ładunku powierzchniowego (C m⁻²), F – stała Faradaya (96485,3 C mol⁻¹), C_a i C_b – stężenia (mol dm⁻³) kwasu i zasady mierzone po dodaniu katalizatorów do roztworu, [OH⁻] i [H⁺] – gęstości adsorpcji jonów OH⁻ i H⁺ mierzone jako pH roztworu, m – masa katalizatora (g), S – pole powierzchni katalizatora (m² g⁻¹).

Stałe pK₁ i pK₂ wyznaczono [H1] z wykresów zależności $\sigma_o=f(\text{pH})$ wykreślonych dla katalizatorów S0, S1 i S2 (Rys. 14). Stałe kwasowości wykorzystano do obliczenia pH_{pzc} badanych katalizatorów korzystając z zależności:

$$\text{pH}_{\text{pzc}} = \frac{1}{2}(\text{pK}_1 + \text{pK}_2) \quad (11)$$

Wartość ładunku powierzchniowego katalizatorów wzrasta wraz ze wzrostem zawartości siarki w próbkach (S0 = -321,00, S1 = -59,50, S2 = -53,00 C mol⁻¹) [H1]. Wyniki te są zgodne z wynikami pomiarów potencjału zeta. Oczywiste jest, że katalizatory domieszkowane siarką

mają charakter bardziej kwaśny, ponieważ wartości pH_{pzc} proszków (S0, S1, S2) rosną wraz z zawartością domieszki (odpowiednio 6,07, 6,84, 6,96, [H1]). Trend ten można wiązać z wprowadzeniem na powierzchnię katalizatora silnie kwaśnych miejsc [42]. Najwyższa wartość pH_{pzc} dla S2 wskazuje na największą liczbę miejsc kwasowych na powierzchni tego katalizatora.



Rysunek 14. Gęstość ładunku powierzchniowego badanych katalizatorów. Wypełnione kółka (●) reprezentują katalizator S0, otwarte kółka (○) zawiesinę katalizatora S1, a otwarty trójkąt (△) zawiesinę katalizatora S2. Dane z pracy [H1].

Analizowano adsorpcję fenoli (PhOH; BPA; TBBPA) na katalizatorach S0, S1 i S2 [H1] zgodnie z modelem adsorpcji Langmuira. W tym modelu przyjmuje się, że wszystkie miejsca adsorpcji mają taką samą energię aktywacji sorpcji. Równanie Langmuira można zapisać jako [43]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_{\max}K_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (12)$$

, gdzie: C_e - stężenie adsorbentu w roztworze w stanie równowagi (g dm^{-3}); q_e - ilość fenolu zaadsorbowanego na jednostkę masy katalizatora (g g^{-1}); Q_{\max} - maksymalne pochłanianie na jednostkę masy katalizatora (g g^{-1}), reprezentujący maksymalną pojemność pojedynczej warstwy adsorbentu; można to również interpretować jako całkowitą liczbę miejsc wiążących, które są dostępne do sorpcji; K_L - stała Langmuira związana z energią adsorpcji ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$).

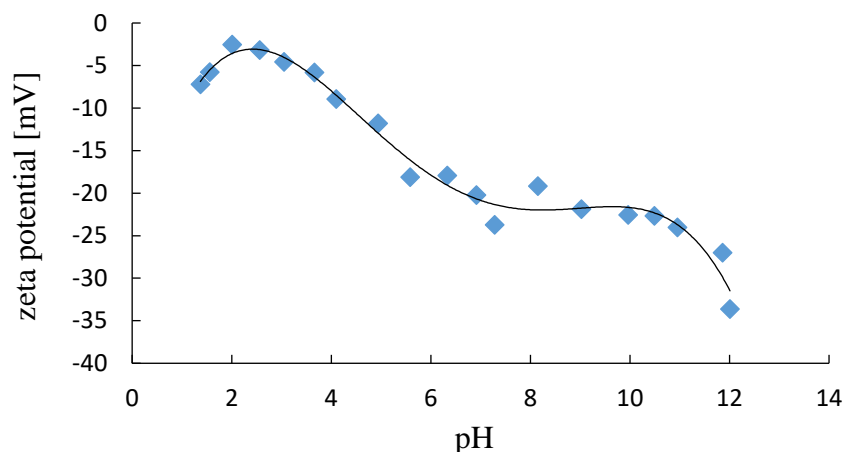
Stwierdzono, że model izotermi Langmuira jest odpowiedni do opisu równowagi adsorpcji fenoli ($0,964 \leq R^2 \leq 0,998$) na powierzchni S0, S1 i S2 [H1]. Wydajność procesu adsorpcji można przewidzieć na podstawie bezwymiarowego parametru równowagi R_L , który jest określony następującym równaniem (13):

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (13)$$

C_0 - początkowe stężenie fenoli w roztworze (g dm^{-3})

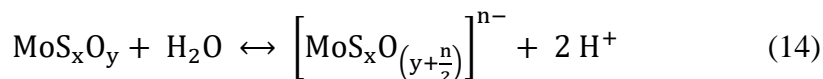
Adsorpcja jest nieodwracalna, gdy $R_L = 0$, korzystna, gdy $0 < R_L < 1$, nie zachodzi, gdy $R_L = 1$, a niekorzystna, gdy $R_L > 1$. Dla katalizatorów S0, S1 i S2 wartości R_L zawierały się w przedziale 0,72–0,96 [H1]. Adsorpcja PhOH i BPA na S0 była wyraźnie mniej uprzywilejowana niż na S1 i S2. Domieszkowanie siarką poprawiało adsorpcję związków PhOH i BPA na powierzchni katalizatora. TBBPA wykazywał słabą adsorpcję na wszystkich katalizatorach.

Potencjały ζ 2D-MoS₂ były ujemne w badanym zakresie pH (Rys. 15) i zmniejszały się wraz ze wzrostem pH [H3]. Stosunek ściana/krawędź (hydrofobowa – siarkowa powierzchnia/metaliczna – hydrofilowa krawędź) silnie wpływa na wielkość potencjału zeta będąc odwrotnie proporcjonalnym [44].



Rysunek 15. Potencjał dzeta MoS₂ w funkcji pH [H3].

Potencjał ζ cząstek 2D-MoS₂ jest wynikiem obecności ładunków elektrycznych na krawędziach cząstek (na powierzchniach podstawowych tzw. „ścianach” występują tylko siły van der Waalsa, a nie ładunek elektryczny) [45]. Procesy na krawędziach molibdenitu można opisać:

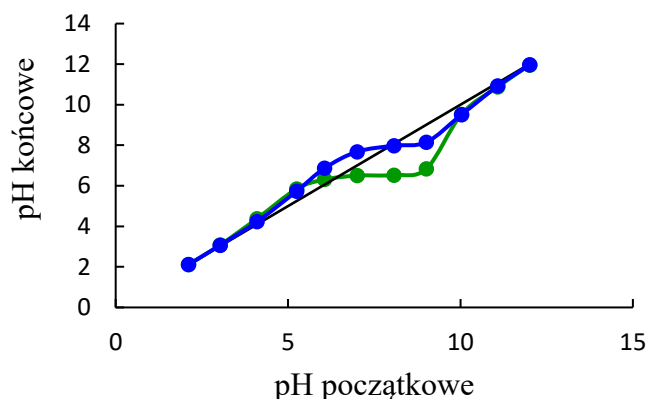
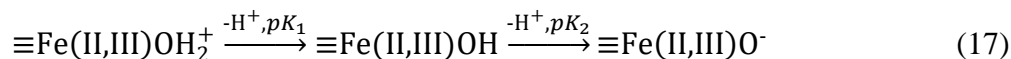


Reakcje te wyjaśniają spadek pH zawiesin molibdenitu w wodzie. Następne równanie opisuje proces w warunkach alkalicznych.



Wyjaśnia to wysokie ujemne wartości potencjału zeta w warunkach wysokiego pH.

Wartość pH_{pzc} katalizatorów F1 i F2 wynika z właściwości kwasowo-zasadowych powierzchni. Punkt zerowego ładunku znajdował się przy $\text{pH} = 8$ dla F1 i przy $\text{pH} = 6,2$ dla F2 (Rys. 16) [H5]. W pobliżu pH_{pzc} powierzchnia katalizatora ma ładunek obojętny ($\equiv\text{Fe(II,III)OH}$), natomiast w środowisku alkalicznym powierzchnia katalizatora ulega deprotonowaniu (Równanie (1)), tworząc $\equiv\text{Fe(II,III)O}^-$.



Rysunek 16. Zmiany pH 0,1 M roztworów NaCl w obecności F1 (niebieski) i F2 (zielony) [H5].

Oznacza to, że powierzchnia katalizatora w warunkach eksperymentu fotokatalitycznego była naładowana ujemnie ($\equiv\text{Fe(II,III)O}^-$). Różnice w oznaczonych wartościach pH_{PZC} mogą wynikać ze stopnia utlenienia F1 i F2. F2, będąc bardziej utlenionym, ma dodatnio naładowaną powierzchnię, podczas gdy F1 jest naładowana ujemnie ze względu na niższy poziom utlenienia. W rezultacie przy $\text{pH} = 8$ powierzchnie obu katalizatorów magnetytowych mają przeciwne ładunki, co wykazano w pomiarach potencjału zeta katalizatorów (odpowiednio $-0,37 \text{ mV}$ i $+14,4 \text{ mV}$ dla F1 i F2) [H5]. Wynik ten jest zgodny z wcześniejszymi obserwacjami Hou i in. [46] na analogicznych próbkach.

4.3.3.4 Właściwości fotokatalityczne

Aktywność katalityczną materiałów proszkowych badano w reaktorze szklanym Heraeus LR2 (Heraeus, Hanau, Niemcy) wyposażonym w lampę ekscymerową TQ150 (150 W, chłodzona wodą, emitowany strumień energii świetlnej 47 W, zmierzona gęstość mocy $4,7 \text{ mW cm}^{-2}$ za pomocą cyfrowego luksomierza Peak Tech) [H1, H3, H4, H5, H6]. Proces prowadzono przez maksimum 120 min. W trakcie eksperymentu pobierano próbki o objętości 2 cm^3 w regularnych odstępach czasu. Stężenia związków organicznych oznaczano stosując pomiary spektroskopii UV-Vis lub HPLC.

Jako substancje testowe w pracach H1, H2, H3, H4, H5, H6 wykorzystano następujące związki organiczne: fenol (PhOH), 2,6-dibromo-4-metylofenol (DBMP), bisfenol A (BPA), 4,4'-izopropylidenobis(2,6-dibromofenol) (TBBPA), błękit bromofenolowy (BPB), błękit metylenowy (MB).

Katalizatory immobilizowane (P_a lub P_b) umieszczono w kuwecie kwarcowej, do której dodano roztwór MB (5×10^{-5} mol dm⁻³, pH=6) [H2]. Roztwór MB bez płytki katalizatora naświetlano równolegle w celu pomiaru rozkładu fotolitycznego MB. Jako źródła światła zastosowano dwanaście lamp o mocy 9 W (długości fali 365 nm, liczba fotonów na sekundę w wiązce ok. $1,84 \times 10^{18}$) umieszczonych w odległości 30 cm od próbki. Eksperyment katalityczny przeprowadzono w sześciu układach reakcyjnych. Zanik błękitu metylenowego monitorowano spektrofotometrycznie.

We wszystkich badanych układach kinetyka reakcji fotokatalitycznej przebiegała zgodnie z równaniem pseudo pierwszego rzędu:

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -k_{app}t \quad (18)$$

, gdzie k_{app} – obserwowana stała szybkości reakcji, C_0 i C_t – stężenie związku organicznego początkowe i po czasie t

4.3.3.4.1 Fotokatalityczne właściwości tlenków tytanu

4.3.3.4.1.1 TiO₂ i TiO₂:S w formie proszku

Badania aktywności fotokatalitycznej S0, S1 i S2 przeprowadzono w alkalicznym roztworze wodnym (pH 10) [H1]. Skład jonowy roztworów obliczony za pomocą oprogramowania Curtipot [47] na podstawie pKa związków, przedstawiał się następująco: TBBPA²⁻ 0,869, TBBPA⁻ 0,131, TBBPA 0,00, BPA²⁻ 0,503, BPA⁻ 0,381, BPA 0,116, PhO⁻ 0,565, PhOH 0,435 [H1]. Szybkość degradacji fenoli wzrasta wraz ze wzrostem gęstości ładunku powierzchniowego i wartości potencjału zeta [H1]. Jony fenolanowe i jony hydroksylowe konkurują o miejsca kwasowe na powierzchni katalizatora. Najlepszą adsorpcję dla PhOH i BPA zaobserwowano na katalizatorze S2, co pokrywa się z najwyższą wydajnością degradacji tych związków (Rys. 17) [H1]. Wynika to z największej liczby miejsc kwasowych (dodatnio naładowanych) na powierzchni tego katalizatora, które mogą oddziaływać z ujemnie naładowanymi jonami fenolanowymi. PhOH może zostać wyłapany również przez zasadowe miejsca na powierzchni katalizatora ponieważ blisko połowa cząsteczek była niezdisocjowana przy danym pH. Szybkość degradacji PhOH zmieniała się w szeregu S0<S1<S2 [H1]. Najniższa szybkość degradacji PhOH na katalizatorze S0 może wynikać z niskiej adsorpcji. Katalizator S0 miał najmniejszą powierzchnię właściwą. Dodatkowo S0 miał najbardziej

ujemny ładunek powierzchniowy ze wszystkich katalizatorów, więc jony PhO^- były odpychane przez powierzchnię katalizatora. Tylko niezdisocjowane cząsteczki fenolu zbliżały się do powierzchni katalizatora (oddziaływania kulombowskie) i reagowały. Wysoką aktywność katalizatorów S1 i S2 w degradacji fenolu można przypisać dwóm czynnikom. Katalizatory S1 i S2 mają małe rozmiary cząstek i duże powierzchnie właściwe, co zmniejsza długość ścieżki dla ładunków dyfundujących z głębi katalizatora do powierzchni, zmniejszając prawdopodobieństwo rekombinacji dziur i elektronów. Ponadto zaobserwowano przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku obszarów światła widzialnego widma słonecznego dla S1 i S2 [H1]. Napromieniowanie S1 i S2 wytworzyło więcej wzbudzonych elektronów (e^-) i dziur (h^+), prawdopodobnie z powodu obecności domieszkowanej siarki, która przeciwdziałała rekombinacji ładunków, poprawiając aktywność fotokatalityczną TiO_2 . Wraz ze wzrostem domieszkowania siarką wzrastała szybkość fotokatalitycznej degradacji fenolu (Rys. 17 a) [H1].

W przypadku BPA prawie 90% było w formie zdysocjowanej [H1]. W związku z tym adsorpcja BPA była najniższa na katalizatorze S0 (najbardziej ujemna wartość ładunku powierzchniowego), wyższa dla katalizatorów S1 i S2 [H1]. Znajduje to odzwierciedlenie w wartościach k_{app} – szybkość degradacji BPA na katalizatorach S1 i S2 była prawie taka sama [H1]. Wysokie pH powodowało rywalizację jonów fenolanowych i jonów hydroksylovych o miejsca kwasowe na powierzchni katalizatorów S1 i S2. Nie zmniejszyło to jednak wydajności degradacji oksydacyjnej, ponieważ PhOH i BPA mogą ulegać degradacji zarówno w bezpośredniej reakcji z dziurą (h^+), jak i w reakcji z rodnikiem hydroksylovym. TBBPA w warunkach reakcji występuje w postaci całkowicie zdysocjowanej. Nie adsorbował się więc na powierzchni katalizatora. Nieoczekiwanie jednak obserwowany k_{app} degradacji dla TBBPA był najwyższy spośród badanych związków (Tabela 4) [H1]. Szybkość degradacji TBBPA zmieniała się w szeregu $S0 < S1 < S2$ [H1]. Największą szybkość degradacji zaobserwowano dla katalizatora posiadającego najwięcej miejsc kwasowych. Wyniki te nie korelują z pomiarami adsorpcji TBBPA na katalizatorach.

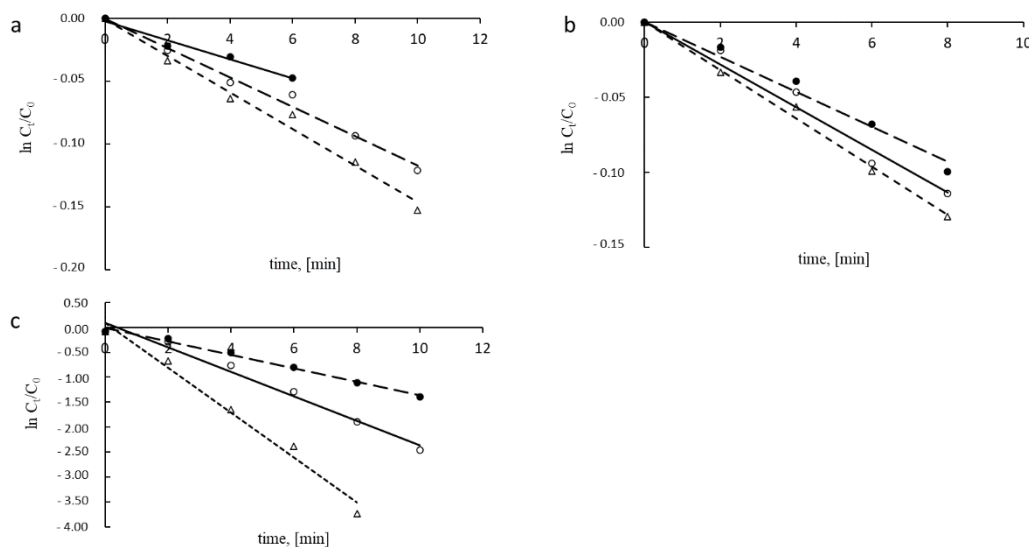
Obserwowana stała szybkości reakcji (k_{app}) (Tabela 4) pokazuje, że we wszystkich przypadkach katalizator S2 (o największej zawartości siarki) wykazywał najlepszą aktywność fotokatalityczną [H1]; jednakże katalizatory S1 i S2 były równie skuteczne w degradacji BPA.

| Związek ⇒ katalizator | PhOH | | | BPA | | | TBBPA | | |
|--------------------------|--------------------|---|---|--------------------|---|---|--------------------|---|---|
| | $t_{1/2}$, min | $k_{\text{app}} \times 10^3$, min^{-1} | K_L^* , dm^3g^{-1} | $t_{1/2}$, min | $k_{\text{app}} \times 10^3$, min^{-1} | K_L^* , dm^3g^{-1} | $t_{1/2}$, min | $k_{\text{app}} \times 10^3$, min^{-1} | K_L^* , dm^3g^{-1} |
| S0 | 91.20 | 7.60 | 3,74 | 59.24 | 11.70 | 1,01 | 5.28 | 131.40 | 3,10 |

| | | | | | | | | | |
|----|-------|-------|------|-------|-------|------|------|--------|------|
| S1 | 59.24 | 11.70 | 7,47 | 49.16 | 14.10 | 7,27 | 2.99 | 231.40 | 3,72 |
| S2 | 47.48 | 14.60 | 6,59 | 43.05 | 16.10 | 8,30 | 1.54 | 450.10 | 0,89 |

Tabela 4. Obserwowane stałe szybkości degradacji substratów fenolowych na katalizatorach S0, S1 i S2 [H1].

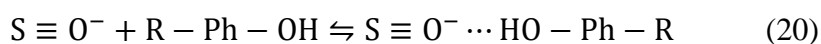
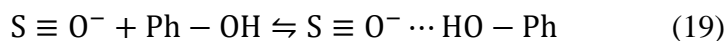
K_L – stała Langmuira związana z energią adsorpcji



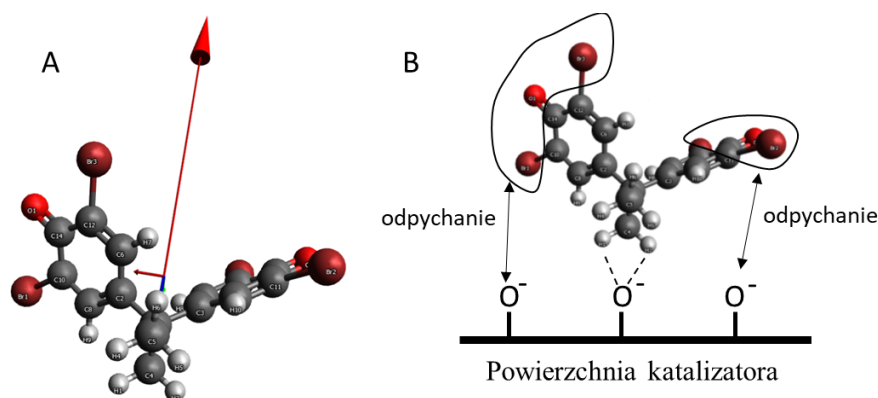
Rysunek 17. Wyznaczenie obserwowanej stałej szybkości degradacji fenolu (a); BPA (b); TBBPA (c) na katalizatorach S0 - wypełnione kółko (●), S1 - puste kółko (○) i S2 - trójkąt (Δ) [H1].

Biorąc pod uwagę stałą równowagi adsorpcji i obserwowaną stałą szybkości degradacji [H1], można stwierdzić, że wydajność fotokatalityczna była związana z interakcjami powierzchni katalizatora z roztworem substratu. Obecność PhOH w postaci anionowej sprzyjała adsorpcji na powierzchni katalizatorów S1 i S2, powodując większą szybkość degradacji niż obserwowana dla S0. BPA najlepiej adsorbował się na S2, chociaż szybkości reakcji degradacji na S1 i S2 są porównywalne. Ponieważ adsorpcja BPA na powierzchni S0 przy alkalicznym pH jest utrudniona ze względu na siły odpychania, BPA ma zmniejszoną szansę na reakcję z fotogenerowaną dziurą na powierzchni katalizatora. Stąd prawdopodobnie reaguje głównie z rodnikami hydroksylowymi obecnymi w mieszaninie reakcyjnej. Efekt ten można przypisać bardzo wydajnemu wytwarzaniu rodników hydroksylowych ($\cdot\text{OH}$) na powierzchni TiO_2 , przy wzroście stężenia jonów wodorotlenkowych (OH^-). W tym przypadku obecność dużych ilości OH^- na powierzchni cząsteczki TiO_2 mogła sprzyjać wytwarzaniu wolnych rodników hydroksylowych i poprawiać efektywność fotokatalitycznej degradacji BPA.

Połączenie związku organicznego z powierzchnią katalizatora może być zrealizowane przez oddziaływania elektrostatyczne [48]:



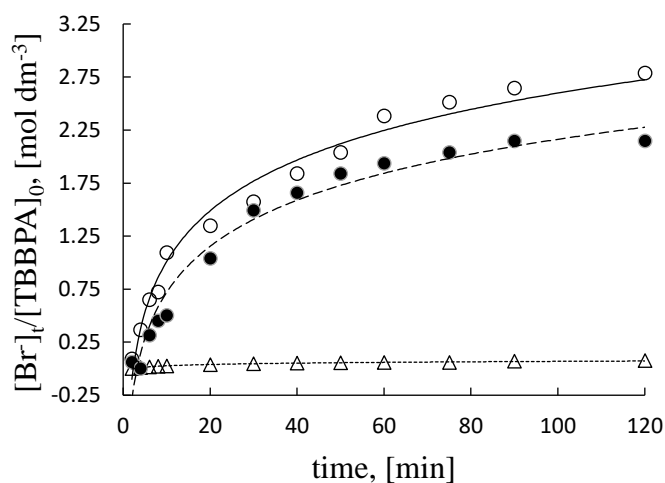
TBBPA, który w pH 10 jest całkowicie zdysocjowany, słabo adsorbował się na powierzchni katalizatorów ponieważ był odpychany siłami kulombowskimi przez ujemnie naładowaną powierzchnię [H1]. Obliczenia kwantowo-chemiczne [H1] pozwoliły określić wartość (ok. 8,21 Debye) i kierunek momentu dipolowego jonu TBBPA (symbolizowane czerwoną strzałką na Rys 18 A), co wyjaśnia oddziaływanie anionu TBBPA z ujemnie naładowaną powierzchnią katalizatora przedstawione na Rys. 18 B. Słaba adsorpcja TBBPA powinna negatywnie wpływać na fotodegradację; jednak szybkość jego degradacji była najlepsza spośród badanych związków. Jest to prawdopodobnie spowodowane obecnością atomów bromu przyłączonych do pierścienia benzenowego, co pozwala na przebieg degradacji redukcyjnej.



Rysunek 18. (A) Kierunek momentu dipolowego w TBBPA (kierunek momentu zaznaczono strzałką); (B) oddziaływania katalizator/TBBPA w warunkach reakcji. Dane z pracy [H1].

Degradacja substratów na katalizatorach S0, S1 i S2 była prowadzona przy dostępie powietrza, co mogłoby sugerować oksydacyjny mechanizm degradacji. Jednak zaobserwowany ponad 10-cio krotny wzrost wartości stałej szybkości degradacji dla TBBPA sugerował inny mechanizm degradacji. Obecność jonów bromkowych w mieszaninie reakcyjnej sugeruje proces rozerwania wiązania C-Br. Elektrony mogą aktywować wiązanie węgiel-halogen poprzez dysocjacyjne przenoszenie elektronów (ang. *dissociative electron transfer, DET*) tworząc rodnik na atomie węgla i anion halogenkowy. Przeniesienie elektronu uwięzionego na powierzchni na orbitale π^* TBBPA jest etapem ograniczającym szybkość [49]. Kolejno następuje szybki wewnątrzcząsteczkowy transfer elektronów na antywiązący orbital σ^* C-Br, z wytworzeniem rodnika arylowego i jonu bromkowego. Odszczepienie jednego anionu bromkowego od cząsteczki TBBPA jest preferowane (mniej fluorowcowane związki są bardziej odporne na konwersję redukcyjną ze względu na wzrost gęstości elektronowej pierścienia arylowego przy spadku liczby podstawników halogenowych) [50].

Wydajność tworzenia jonów bromkowych podczas reakcji degradacji TBBPA ($S1 > S0 > S2$) (Rys. 19) [H1] odpowiadała zmianom wartości stałej równowagi jego adsorpcji na katalizatorach.



Rysunek 19. Uwalnianie jonów bromkowych w czasie na katalizatorach S0 (wypełnione kółko (●)), S1 (puste kółko (○)), S2 (trójkąt (△)) [H1]; $[Br^-]_t$ – stężenie bromków w czasie t.

4.3.3.4.1.2 Tlenki tytanu immobilizowane na płytce tytanowej

Badanie aktywności katalitycznej katalizatorów immobilizowanych przeprowadzono w sześciu układach reakcyjnych, zestawionych w Tabeli 5, w celu zbadania wpływu struktury powierzchniowej płytki na szybkość reakcji degradacji MB [H2]. Dla każdego układu reakcyjnego wyznaczono obserwowaną stałą szybkości fotodegradacji (k_{app}). Wyniki zestawiono w Tabeli 6.

Tabela 5. Układy katalityczne badane na immobilizowanych katalizatorach [H2].

| Układ reakcyjny | | H ₂ O ₂ stężenie [%] |
|-----------------|--|--|
| oznaczenie | opis | |
| U1 | MB + światło | 0 |
| U2 | MB + P_b + światło | 0 |
| U3 | MB + H ₂ O ₂ + światło | 1.14 |
| U4 | MB + H ₂ O ₂ + P_b + światło | 1.14 |
| U5 | MB + P_a + światło | 0 |
| U6 | MB + H ₂ O ₂ + P_a + światło | 1.14 |

Tabela 6. Wartości obserwowanych stałych szybkości degradacji dla badanych układów reakcyjnych [H2].

| Układ reakcyjny | k_{app} [min ⁻¹] | $t_{1/2}$ [min] |
|-----------------|--------------------------------|-----------------|
| U1 | 0.9×10^{-3} | 770.1 |
| U2 | 4.2×10^{-3} | 165.0 |
| U3 | 14.6×10^{-3} | 47.8 |

| | | |
|----|-----------------------|-------|
| U4 | 43×10^{-3} | 16.4 |
| U5 | 27.6×10^{-3} | 25.11 |
| U6 | 6.8×10^{-3} | 101.9 |

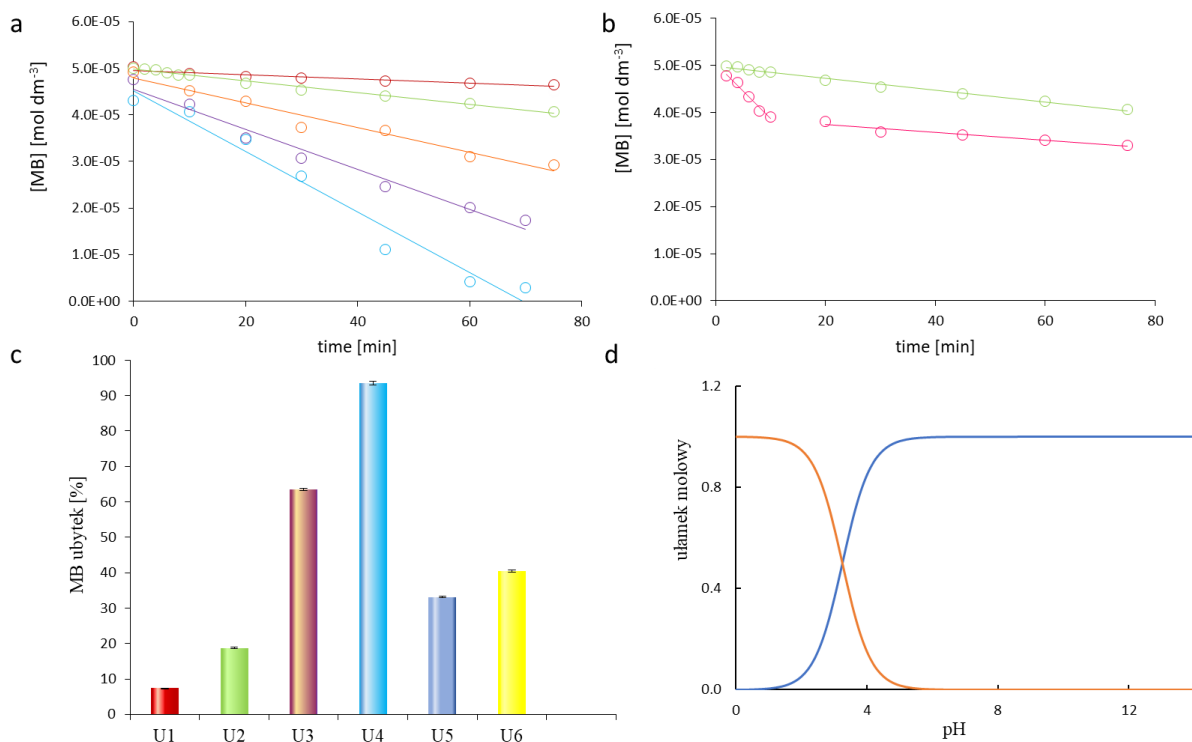
Rysunek 20 a i b przedstawia kinetykę zaniku błękitu metylenowego w badanych układach reakcyjnych [H2]. Przeprowadzona reakcja bezpośredniej fotolizy MB wykazała niewielką efektywność tej reakcji (jedynie 7,4% uległo degradacji w ciągu 75 minut (U1), Rys. 20 c). Napromieniowanie MB w obecności P_b spowodowało wzrost zaniku MB do 19% (U2). Porównanie obserwowanych stałych szybkości reakcji (k_{app}) U1 i U2 pokazuje, że degradacja MB w obecności katalizatora (U2) jest 4,7 razy szybsza niż reakcja fotolizy (U1) (Tabela 5). Dodatek H₂O₂ do układu reakcyjnego zwiększa efektywność degradacji MB w obu przypadkach, zarówno bez katalizatora do 63,5% (U3) jak i z P_b do 93,5% (U4). Szybkość układu U4 jest prawie trzy razy większa niż w U3, a 47 razy większa niż w U1. Wydajność degradacji w obecności P_a jest niższa zarówno dla U5 (33%), jak i U6 (40,5%) (Rys. 20 c). Różne profile rozpadu MB obserwowane dla układów U2 i U5 sugerują inny przebieg reakcji na powierzchni katalizatorów P_a i P_b (Rys. 20 b) [H2].

MB może występować w roztworze wodnym jako forma kationowa (MB⁺) i niezdisocjowana cząsteczka (MB) (Rys. 20 d) dlatego pH układu reakcyjnego może silnie wpływać na efektywność degradacji. W roztworach o pH ≤ 2,7 dominuje forma niezdisocjowana (80%), dla pH = pK_a = 3,14 obie formy MB (50%) i MB⁺ (50%) współistnieją w roztworze, natomiast MB⁺ jest praktycznie jedyną formą występującą przy pH ≥ 5,5.

W przypadku powierzchni tlenków metali jony H⁺ i OH⁻ są jonami determinującymi ładunek [57]. Tlenki metali wykazują znaczny dodatni ładunek powierzchniowy po zanurzeniu w wodzie o wystarczająco niskim pH (równanie 2). Powierzchnia tlenku tytanu przy pH=6 ma ładunek dodatni, co może zmniejszać adsorpcję barwnika.



Istnieją dwa możliwe sposoby generowania rodników hydroksylowych w fotokatalizie. Pierwszy - z H₂O₂ w reakcji z elektronami uwięzionymi na powierzchni, a drugi - w reakcji OH⁻ z dziurami uwięzionymi na powierzchni [51]. Badania katalityczne przeprowadzono z dodatkiem H₂O₂ jako źródła rodników hydroksylowych. Przy bardzo niskich wartościach pH H₂O₂ stabilizuje się jako H₃O₂⁺, który jest deprotonowany, a następnie dysproporcjonowany do O₂ i H₂O [52]. Aby uniknąć wspomnianych powyżej problemów, testy fotokatalityczne prowadzono w pH=6. Wartość tę uzyskano po rozpuszczeniu MB w wodzie destylowanej (do układu reakcyjnego nie wprowadzono żadnych dodatkowych substancji).



Rysunek 20. Kinetyka ubytku błękitu metylenowego w układach reakcyjnych U1 (linia czerwona), U2 (linia zielona), U3 (linia fioletowa), U4 (linia niebieska), U6 (linia pomarańczowa) (a); Kinetyka ubytku błękitu metylenowego w układach reakcyjnych U2 (linia zielona) i U5 (linia różowa) (b); % ubytku błękitu metylenowego w układach reakcyjnych (c); Rozkład form jonowych MB w zależności od pH roztworu – forma deprotonowana (linia granatowa), forma protonowana (linia pomarańczowa) (d). Dane z pracy [H2].

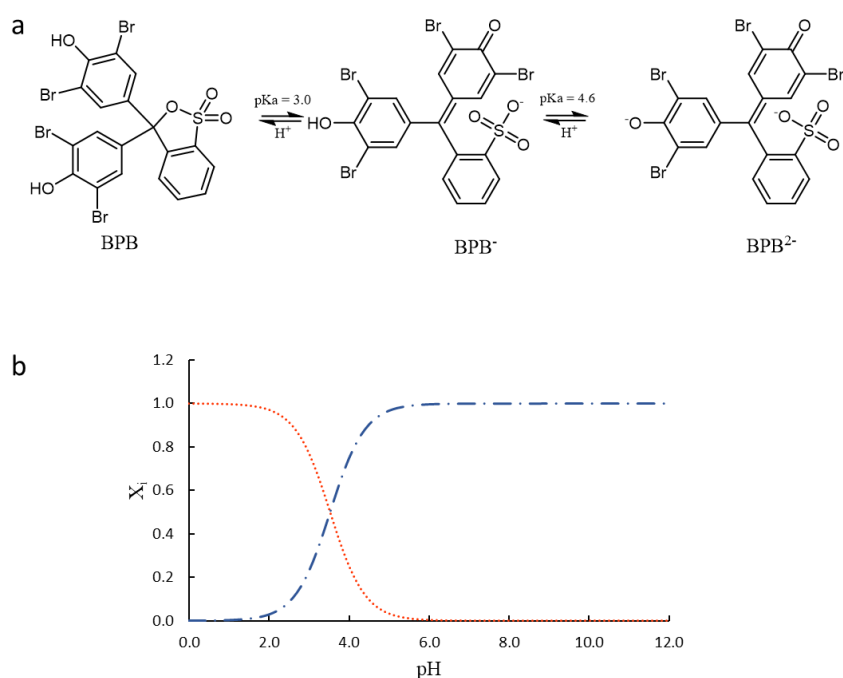
Ubytek MB w $t=0$ min wskazuje na adsorpcję barwnika na powierzchni katalizatora (Rys. 20 a) [H2]. W przypadku płytki P_a strata wynosi 1,96%, natomiast w przypadku płytki P_b 0,425%. Zaobserwowana adsorpcja MB⁺ sugeruje, że ładunek powierzchniowy P_a jest bardziej ujemny, podczas gdy powierzchnia P_b jest bardziej dodatnia. Stąd wyższa efektywność rozkładu MB na płytce P_a. W przypadku U4 i U6 obserwujemy niższą efektywność degradacji MB na płytce P_a, co prawdopodobnie wynika z mniejszej produkcji rodników hydroksylowych na powierzchni katalizatora. Zaadsorbowany MB⁺ zmniejsza dostępność powierzchni dla H₂O₂. Stąd mniejsza ilość wytwarzanych rodników [•]OH.

4.3.3.4.2 Fotokatalityczne właściwości 2D-MoS₂

Właściwości fotokatalityczne 2D-MoS₂ zależą od wielu parametrów, takich jak wielkość cząstek, liczba warstw i stosunek wielkości powierzchni do krawędzi. Właściwości fotokatalityczne MoS₂ badano w degradacji błękitu bromofenolowego (BPB) [H3] i błękitu metylenowego [H4]. Postęp reakcji fotodegradacji monitorowano rejestrując zmiany stężenia roztworu barwnika w regularnych odstępach czasu. Reakcje prowadzono w warunkach oksydacyjnych (przy dostępie powietrza, bez zmiataczy rodników hydroksylowych i dziur)

i w warunkach redukcyjnych (stały przepływ argonu przez mieszaninę reakcyjną, obecność *t*-BuOH jako zmiatacza rodników hydroksylowych i dziur) [H3, H4].

Rozkład błękitu bromofenolowego prowadzono w słabo kwaśnym roztworze wodnym (pH 5,2), w warunkach redukcyjnych (przedmuchiwanie argonem mieszaniny reakcyjnej i obecność *t*-BuOH) [H3]. W pH=5,2 BPB występuje w roztworze tylko w postaci całkowicie zdysocjowanej; odpowiednio pierwsza i druga stała dysocjacji kwasu pKa wynosi 3,00 i 4,6 (Rys. 21 a). Obliczony [H3] za pomocą programu Curtipot [47] skład jonowy wynosi BPB²⁻ 0,979, BPB⁻ 0,021, BPB 0,00 (Rys. 21 b).



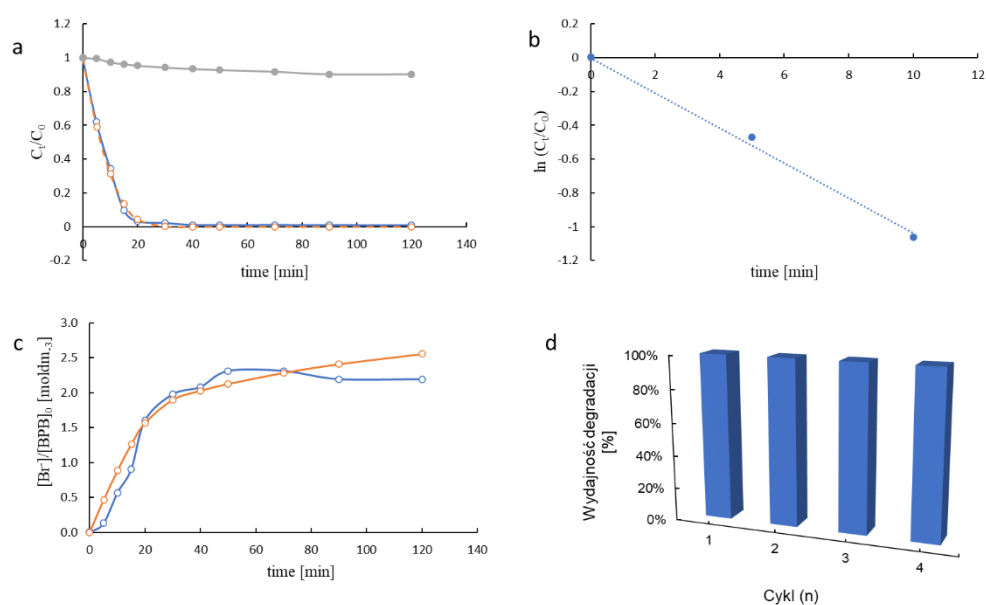
Rysunek 21. Równowaga dysocjacji BPB (a); rozkład form jonowych BPB w zależności od pH (b) [H3].

Ubytek stężenia BPB następuje głównie z powodu przebiegu procesu fotokatalitycznego, a nie z powodu fotolizy barwnika (Rys 22 a) [H3]. W przypadku MoS₂ wydajność degradacji barwnika BPB była bardzo wysoka i wynosiła 100% w czasie 40 min. Wykres ln(C_t/C₀) w funkcji czasu daje linię prostą, gdzie k_{app} jest nachyleniem (Rys. 22 b) [H3]. Obserwowana stała szybkości (k_{app}) obliczona z wykresu wynosiła 103,7×10⁻³ min⁻¹, a okres połowicznego rozpadu (t_{1/2}) wyniósł 6,7 min.

Skuteczność katalizy zależy od oddziaływań katalizator-substrat. Ujemny potencjał zeta MoS₂ (ok. -14,4 mV) [H3] sugeruje obecność anionów w warstwie Sterna. Zatem w szczególności w warunkach reakcji dianion BPB²⁻ może być obecny w pobliżu powierzchni MoS₂ (prawdopodobnie w pobliżu jej metalicznej krawędzi zbudowanej z Mo). Pozwala to na

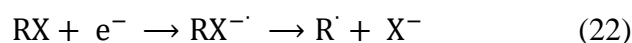
transfer elektronów powierzchnia katalizatora-substrat w wyniku czego następuje redukcyjna debrominacja BPB²⁻ (Rys. 22 c).

Zaobserwowane uwalnianie jonów bromkowych wskazuje na redukcyjny szlak degradacji BPB [H3]. Uwalnianie bromku w czasie przedstawia Rys. 22 c [H3]. Zgromadzone na powierzchni katalizatora elektrony w wyniku DET powodują oderwanie jonów bromkowych od cząsteczki BPB.



Rysunek 22. Ubytek błękitu bromofenolowego w czasie w procesie fotolizy (linia szara), fotokatalizy na MoS₂ (linia niebieska), symulacja degradacji BPB na MoS₂ (linia pomarańczowa) (a); wydajność uwalniania jonów bromkowych w procesie fotokatalizy (linia niebieska), symulacja procesu (linia pomarańczowa) (b). Dane z pracy [H3].

W przypadku halogenków aromatycznych odszczepienie redukcyjne zachodzi w mechanizmie dwuetapowym z przejściowym wytworzeniem anionorodnika (RX^{•-}):

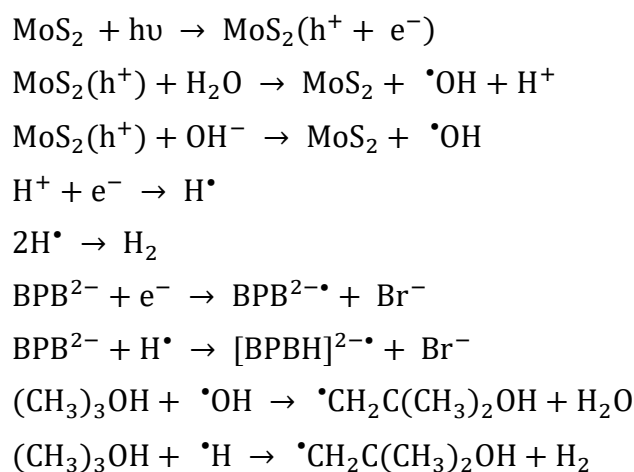


Przyspieszona degradacja BPB jednoznacznie wskazuje, że redukcyjna debrominacja jest bardzo wydajna ($k_{app} = 457,4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) [H3]. Obserwowana degradacja barwnika zachodzi głównie w wyniku reakcji z obecnymi na powierzchni katalizatora e^- i h^+ , gdyż rodniki hydroksylowe ($\bullet OH$) w głębi roztworu są wychwytywane przez *t*-BuOH, natomiast nasycenie argonem eliminuje tlen z mieszaniny reakcyjnej i potencjalne powstawanie rodników ponadtlenkowych ($O_2^{\bullet-}$). Potwierdza to, że ruchliwość elektronów odgrywa główną rolę w fotokatalitycznej degradacji BPB. Przyjmuje się, że rodniki powstające jako produkty uboczne reakcji *t*-BuOH z rodnikami OH i H są chemicznie obojętne [54].

Warstwowa struktura (w postaci nanokartek) MoS₂ sprzyja separacji nośników ładunku. Obecność dodatniej i ujemnej gęstości ładunku odpowiednio na powierzchniach zakończonych

Mo i S powoduje efekt polaryzacji w poprzek nanokartek, w wyniku czego następuje skuteczne rozdzielanie pary elektron-dziura i ułatwia ruchy fotogenerowanego elektronu w poprzek nanocząstek. W procesach utleniania fotokatalitycznego istotną rolę odgrywają fotogenerowane dziury w paśmie walencyjnym. Należy zauważyć, że cząsteczka wody lub anion hydroksylowy nie utlenia się na dziurze, tworząc rodnik hydroksylowy ($\cdot\text{OH}$), ponieważ potencjał pasma walencyjnego MoS_2 ($E_{\text{VB}} = +1,6 \text{ V}$) [H3] jest mniej dodatni niż potencjał utleniający jonu hydroksylowego ($E_{\cdot\text{OH}/\text{OH}} = +1,9 \text{ V}$) lub cząsteczki wody ($E_{\cdot\text{OH},\text{H}/\text{H}_2\text{O}} = +2,73 \text{ V}$) [8]. Potencjał utleniający BPB wynosi $+0,78 \text{ V}$ [55], więc BPB może być utleniany przez dziury. Proces ten może być ograniczony przez obecność *t*-BuOH jako zmiatacza dziur.

Na podstawie uzyskanych wyników kinetyki reakcji i symulacji kinetyki reakcji (oprogramowanie Kinetiscope™) rozkładu BPB zaproponowano prawdopodobną ścieżkę reakcji degradacji BPB (Schemat 1) [H3]:



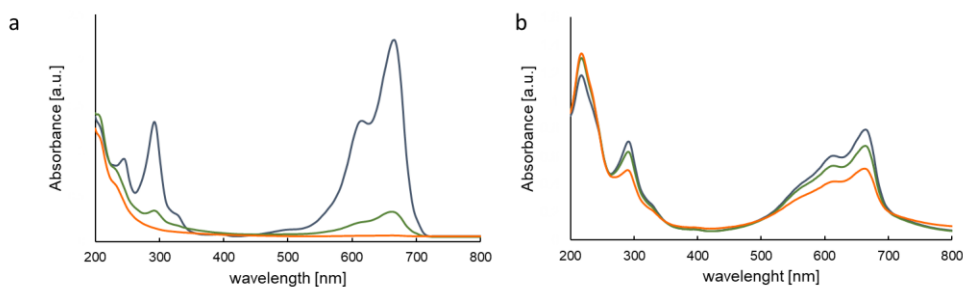
Schemat 1. Ścieżka degradacji BPB [H3].

Najlepsze dopasowanie rozpadu BPB, pokazane na Rys. 22 a (linia pomarańczowa), uzyskano natychmiast dla stałych szybkości ($k_{(\text{BPB} + e)}$ i $k_{(\text{BPB} + \text{H})}$) równych odpowiednio $1,1 \times 10^{10}$ i $2 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, natomiast iloczyn strumienia świetlnego i wydajności kwantowej, tj. „wydajności wytwarzania dziur i elektronów” przyjęto jako stężenie katalizatora w zawieszynie [H3]. Najlepsze dopasowanie wydajności tworzenia jonów bromkowych uzyskano, gdy szybkość elektronu z wtórnymi, częściowo dehalogenowanymi produktami była ustawiona proporcjonalnie do liczby pozostałych atomów bromu w cząsteczce (tj. 3/4, 1/2 i 1/4 $k_{(\text{BPB} + e)}$).

Z uwagi na to, że możliwość ponownego użycia katalizatorów jest ważnym aspektem praktycznych zastosowań została oceniona wydajność fotokatalizy dla czterech kolejnych przebiegów procesu. Jak pokazano na Rys. 22 d, wydajności degradacji po 60 minutach

wynosiły odpowiednio 99,3, 97,5, 93,1 i 89,9% [H3]. Wyniki te pokazują, że warstwowy MoS₂ ma wysoką wydajność fotokatalityczną i dobrą wydajność recyklingu.

Badano również fotokatalityczną degradację roztworu MB w na 2D-MoS₂ warunkach: (i) redukcyjnych i (ii) utleniających [H4]. Postęp reakcji degradacji monitorowano mierząc zmiany stężenia MB w określonych przedziałach czasowych. Rys. 23 przedstawia zmiany widm UV-Vis MB w czasie. Fotokatalityczna degradacja MB została przeprowadzona przy pH=4,6.



Rysunek 23. Zmiany widma UV-Vis MB w czasie w warunkach redukcyjnych (a), utleniających (b); czas naświetlania 0 min – ciemnoniebieski, 20 min – zielony, 120 min – pomarańczowy. Dane z pracy [H4].

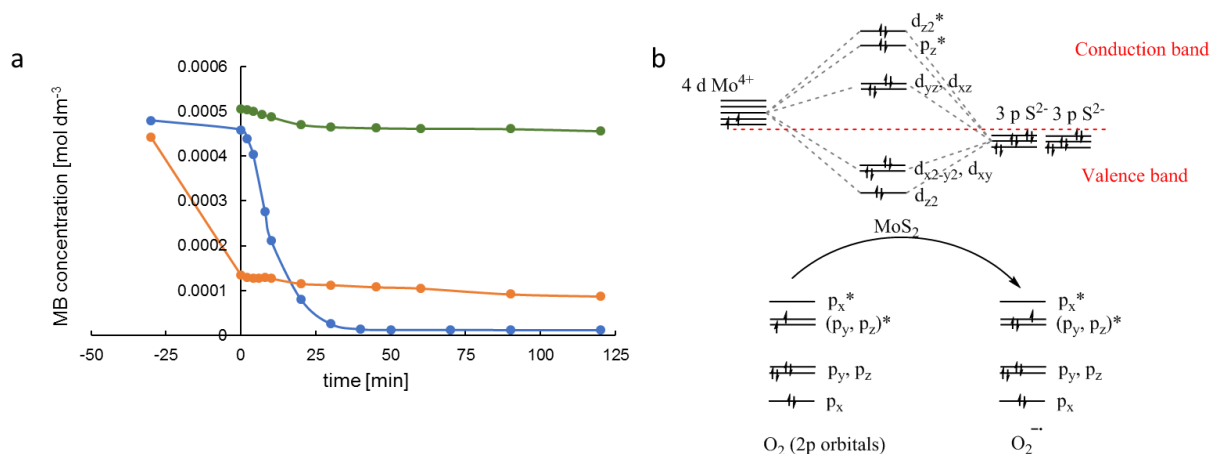
Porównanie zmian stężenia MB w czasie dla fotolizy, fotokatalizy oksydacyjnej i fotokatalizy redukcyjnej wskazuje, że fotokataliza redukcyjna jest najbardziej wydajna w degradacji MB (Rys. 24 a) [H4]. Jednak wydajność degradacji obliczona z równania (23) w obu przypadkach fotokatalizy jest wysoka (odpowiednio 97,5%, 80,3% dla procesów redukcyjnych i utleniających) [H4]. Wysoka efektywność degradacji w procesie oksydacyjnym spowodowana jest głównie procesami zachodzącymi w okresie zaciemnienia.

$$\%D_{eff} = \left(\frac{c_{-30} - c_{120}}{c_{120}} \right) \cdot 100\% \quad (23)$$

Kinetyka zaniku MB przedstawiona na Rys. 24 a, z okresem adsorpcji w ciemności wynoszącym 30 minut, pokazuje znaczące różnice między procesami oksydacyjnym i redukcyjnym [H4]. Stężenie MB gwałtownie spadało w procesie utleniającym, podczas gdy w procesie redukcyjnym obserwuje się jedynie niewielki ubytek stężenia MB. Można to wyjaśnić tym, że spadek stężenia MB w procesie utleniania jest związany z obecnością tlenu w mieszaninie reakcyjnej. Po rozpoczęciu naświetlania reakcja wchodzi w fazę powolnego hamowania, w której stężenie MB powoli spada. Zaobserwowane zmiany są spowodowane szybką generacją rodników ponadtlenkowych w procesie ciemnym. Tlen rozpuszczony w mieszaninie reakcyjnej jest adsorbowany na powierzchni MoS₂ (powierzchnia ma charakter hydrofobowy) i powstają rodniki ponadtlenkowe. Szybkość wytwarzania O₂^{•-} gwałtownie spada w czasie, a reakcja zwalnia. Musi to być spowodowane szybkim zużyciem tlenu

w mieszaninie reakcyjnej. Rozpuszczalność tlenu w wodzie destylowanej wynosi $2,83 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} [56].

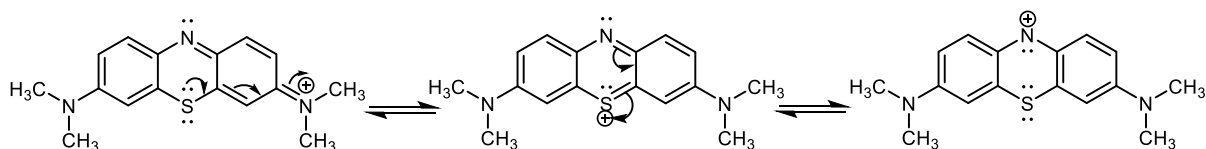
Struktura elektronowa MoS_2 jest określona przez rozszczepienie orbitali 4d molibdenu w polu ligandów S^{2-} , przy trygonalnej koordynacji pryzmatycznej, orbitale d-molibdenu są podzielone na trzy kategorie. Orbital Mo o najniższej energii odpowiada d_{z^2} , co odzwierciedla jego słabe sprzężenie z otaczającymi atomami. Średnioenergetyczne orbitale Mo d_{xy} i $d_{x^2-y^2}$ są ze sobą sprzężone, gdy orbitale o najwyższej energii d_{xz} i d_{yz} są silnie sprzężone z atomem 3p siarki. W konsekwencji orbitale te dominują w charakterystyce krawędzi pasma przewodnictwa i walencyjnego. Biorąc pod uwagę 6 elektronów walencyjnych Mo i ładunek formalny -2 dla siarki, otrzymujemy ładunek formalny +4 dla Mo w MoS_2 . Pasma d_{z^2} jest w pełni zajęte, co łatwo wyjaśnia półprzewodnikowe zachowanie MoS_2 . Rysunek 24 b przedstawia prawdopodobne oddziaływanie MoS_2 z cząsteczką tlenu.



Rysunek 24. Zanik MB w fotokatalizie oksydacyjnej (pomarańczowy), fotokatalizie redukcji (niebieski) i fotolizie (zielony) (a); wykres poziomów energii orbity molekularnej dla Mo(S)_6 w 2H-MoS_2 i $\text{O}_2/\text{O}_2^{*-}$ (b). Dane z pracy [H4].

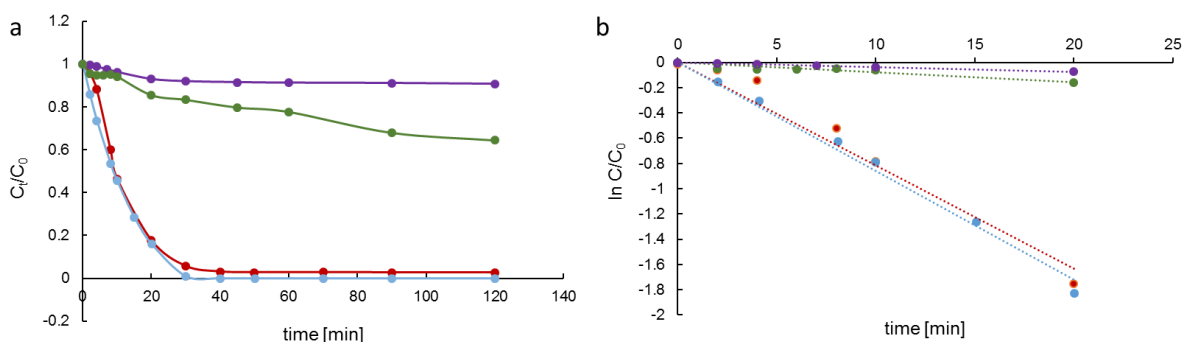
W $\text{pH} = 4,6$ roztwór MB zawiera jony: $[\text{MB}]^+ = 0,958$; $[\text{MBH}]^{2+} = 0,042$ [H4]. Głównym jonem biorącym udział w reakcjach jest kation $[\text{MB}]^+$. Błękit metylenowy jest barwnikiem kationowym, który w warunkach reakcji jest naładowany dodatnio, stąd siłą napędową katalizy jest oddziaływanie dodatnio naładowanego barwnika i ujemnie naładowanej powierzchni katalizatora. Pozwala na przeniesienie elektronów z powierzchni katalizatora do cząsteczki MB.

Schemat 2 przedstawia struktury rezonansowe MB. Należy zauważyć, że formalny ładunek dodatni barwnika nie jest umieszczony na atomie siarki, ale jest rozłożony w szerokim zdelokalizowanym zakresie poza pierścieniem tiazynowym. Najbardziej dodatnie ładunki kationu mają końcowe grupy metylowe przyłączone do atomów azotu [57].



Schemat 2. Struktury rezonansowe MB+

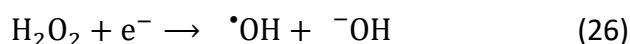
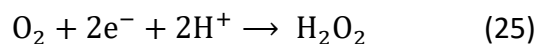
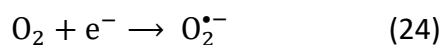
Rysunek 25 a przedstawia zależny od czasu rozkład barwnika MB w reakcjach fotolizy i fotokatalizy. Obserwowane stałe szybkości (k_{app}) degradacji wynosiły $3,7 \times 10^{-3}$; $7,7 \times 10^{-3}$; $81,7 \times 10^{-3}$; $86,1 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla fotolizy, fotokatalizy oksydacyjnej, fotokatalizy redukcyjnej i symulacji fotokatalizy redukcyjnej (wyznaczone z Rys. 25 b) [H4]. Wartość k_{app} otrzymana dla symulacji zgadza się z wartością k_{app} procesu redukcyjnego.



Rysunek 25. Degradacja MB w czasie w procesie: fotolizy (fiolet), fotokatalizy oksydacyjnej (zielony), fotokatalizy redukcyjnej (czerwony), symulacja fotokatalizy redukcyjnej (jasnoniebieski) (a); liniowa zależność $\ln(C_t/C_0)$ od czasu dla zmian stężeń MB: w fotolizie (fiolet), fotokatalizie oksydacyjnej (zielony), fotokatalizie redukcyjnej (czerwony), symulacjach fotokatalizy redukcyjnej (jasnoniebieski). Dane z pracy [H4].

Obserwowany ubytek stężenia barwnika występuje głównie w wyniku reakcji z e^- i h^+ obecnymi na powierzchni katalizatora. W procesie redukcji zastosowano ciągle przedmuchiwanie mieszaniny reakcyjnej argonem, aby uniemożliwić dostęp tlenu, a *t*-BuOH zastosowano jako zmiatacz dziur i atomów wodoru, które mogą się tworzyć w warunkach reakcji [H4]. Takie warunki powodują, że ruchliwość elektronów odgrywa główną rolę w procesie degradacji.

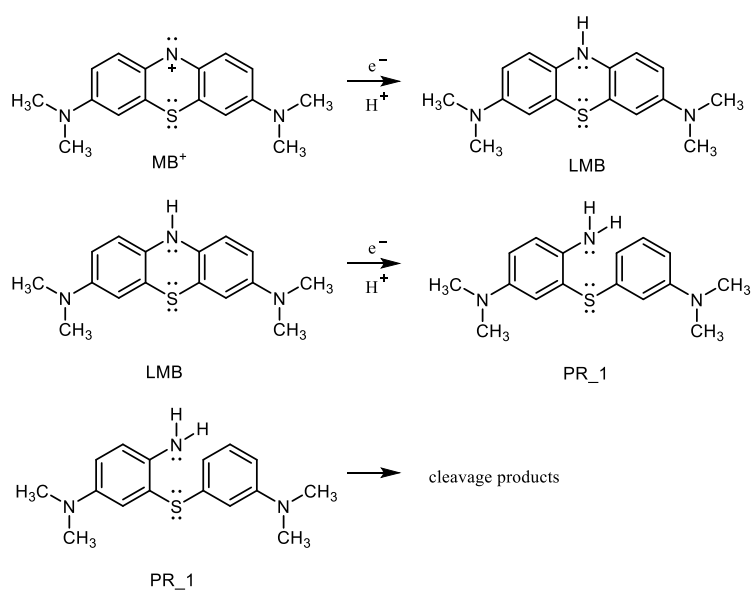
Rodniki hydroksylowe mogą powstawać jedynie w reakcji następczych anionorodnika ponadtlenkowego:



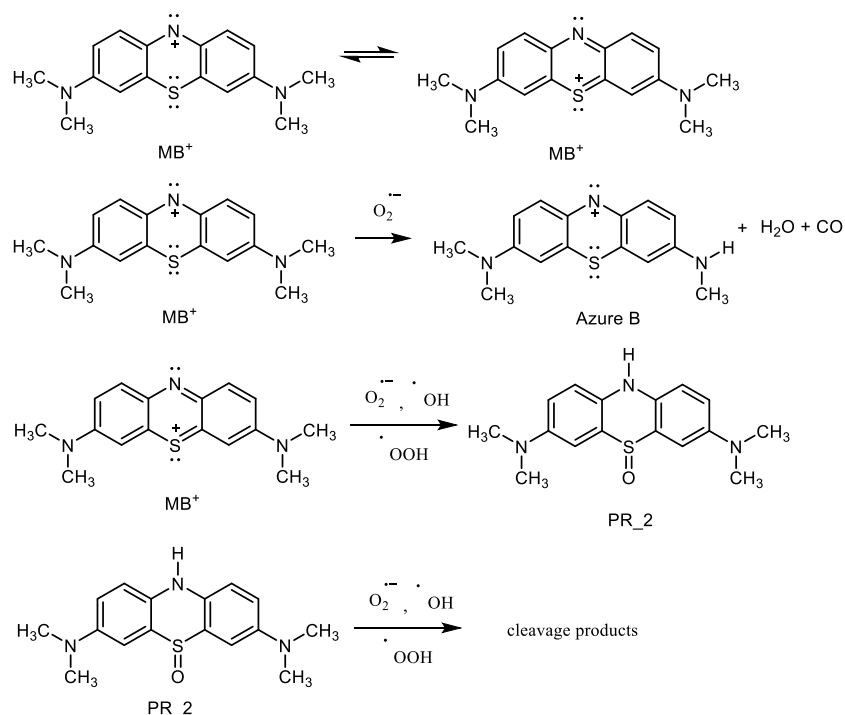
Szybkość reakcji $O_2^{\bullet -}$ z protonem jest kontrolowana dyfuzyjnie i wynosi $5 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [58]. Szybkość protonowania $O_2^{\bullet -}$ przez donory protonów (np. MB) jest znacznie mniejsza i zależy od łatwości oderwania atomu wodoru od cząsteczki. Stąd reaktywne formy

tlenu (RFT, *ang. reactive oxygen species* ROS) takie jak $O_2^{\cdot-}$, $\cdot OH$, H_2O_2 , $\cdot OOH$ mogą brać udział w procesie utleniania.

Na podstawie uzyskanych wyników i przeprowadzonych symulacji (program Kinetiscope™) zaproponowano [H4] sekwencję reakcji degradacji w procesach redukcyjnym i oksydacyjnym na Schemacie 3 i 4. Porównanie wydajności degradacji MB w procesach redukcji i utleniania wskazuje na ważną rolę reakcji z elektronem [H4]. W procesie utleniania tlen reaguje z elektronem tworząc anionorodnik ponadtlenkowy, który bierze udział w dalszych przemianach barwnika. Wydajność tego procesu jest mniejsza niż procesu redukcji (Rys. 25 a), co sugeruje, że dodanie elektronu destabilizuje pierścień chromoforowy i prowadzi do jego rozerwania.



Schemat 3. Sugerowana redukcyjna sekwencja degradacji

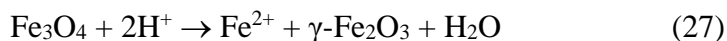


Schemat 4. Sugerowana sekwencja degradacji oksydacyjnej

4.3.3.4.3 Fotokatalityczne właściwości magnetytu

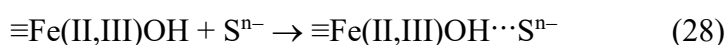
Aktywność katalityczną dostępnych na rynku magnetytów F1 i F2 oceniono w reakcji fotokatalitycznej degradacji fenolu (PhOH), 2,6-dibromo-4-metylofenolu (DBMP) i TBBPA. Aktywność katalityczna F1 i F2 w degradacji PhOH i DBMP była badana w roztworach wodnych o pH=8 przy dostępie powietrza [H5]. W celu oceny efektywności fotokatalitycznej degradacji przeprowadzono eksperymenty kontrolne fotolizy (pH=8) i ozonolizy (pH=8, stężenie ozonu w strumieniu gazu 12,73 mg dm⁻³h⁻¹) PhOH i DBMP [H5].

Reakcje testowe prowadzono w roztworze wodnym o pH=8 (ze względu na stabilność hydrolytyczną katalizatorów) przy dostępie powietrza. W środowisku kwaśnym magnetyt rozpuszcza się zgodnie z równaniem 2:



, podczas gdy przy pH>7 wpływ hydrolyzy powinien być pomijalny [59]. Ułamki molowe form jonowych obecnych w roztworze przy pH 8 obliczono [H5] za pomocą programu Curtipot [47]. Otrzymane wartości to: DBMP (0,112); DBMP⁻(0,888); PhOH (0,987); PhO⁻(0,013).

Uważa się, że na granicy faz katalizator-roztwór grupa fenoksylova wiąże się specyficznie z miejscami powierzchniowymi (Równania 3, 4):



S – niezdisocjowany związek organiczny, Sⁿ⁻ - zdysocjowany związek organiczny

Oznacza to, że DBMP jest bardziej skłonny do interakcji z powierzchnią katalizatora niż PhOH. Kinetyka degradacji PhOH i DBMP jest zgodna z modelem kinetyki pseudo-pierwszego rzędu ($R^2 > 0,95$). Otrzymane wyniki [H5] wykazały, że procesy fotokatalityczne miały wysoką efektywność (były bardziej wydajne niż degradacja przez ozonolizę). Wyznaczone wartości stałych szybkości degradacji i okresu półtrwania zestawiono w Tabeli 7 [H5]. Zaobserwowano istotne różnice w reaktywności dla fenolu i DBMP. Stała dysocjacji (pK_a) DBMP wynosi ok. 7,21, więc prawie 90% DBMP jest zdysocjowane przy $pH = 8$, podczas gdy fenol jest głównie (98%) niezdisocjowany [H5]. Obecność dużej ilości cząsteczek DBMP w postaci jonowej powoduje jego szybką bezpośrednią fotolizę. Bezpośrednia fotoliza wodnego DBMP była inicjowana głównie przez fotolityczne rozszczepienie wiązania brom-węgiel i tworzenie jonów bromkowych. Okres półtrwania w bezpośredniej fotolizie dla fenolu i DBMP wynosił odpowiednio 1732,9 min i 22 min [H5]. Wyniki te wskazują, że podstawnik bromowy ułatwia bezpośrednią fotolizę jonów fenolanowych. Obserwowana stała szybkości degradacji DBMP podczas fotolizy bezpośredniej oraz w procesie fotokatalizy wynosiła $31,5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $149 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (F1) i $220 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (F2) [H5]. W rezultacie około 50% i 98% DBMP uległo degradacji odpowiednio poprzez bezpośrednią fotolizę i fotokatalizę. Wydajność fotokatalizy PhOH była niska (~40% dla F1 i ~30% dla F2). Może to wynikać z braku oddziaływania między powierzchnią katalizatora a fenolem.

Tabela 7. Wartości stałych szybkości k_{app} dla różnych układów reakcyjnych [H5].

| Układ reakcyjny | $k_{app} [\text{min}^{-1}]$ | $t_{1/2} [\text{min}]$ | R^2 | $k_{app} [\text{min}^{-1}]$ [Br-] | R^2 |
|---------------------|-----------------------------|------------------------|-------|--------------------------------------|-------|
| PhOH/O ₃ | 73.6×10^{-3} | 15.4 | 0.97 | - | - |
| PhOH/F1 | 11.0×10^{-3} | 63.0 | 0.99 | - | - |
| PhOH/F2 | 6.2×10^{-3} | 111.8 | 0.97 | - | - |
| PhOH/fotoliza | 4.0×10^{-4} | 1732.9 | 0.99 | - | - |
| DBMP/O ₃ | 44.6×10^{-3} | 15.5 | 0.99 | 197.3×10^{-3} | 0.83 |
| DBMP/F1 | 159.7×10^{-3} | 4.3 | 0.98 | 354.2×10^{-3} | 0.99 |
| DBMP/F2 | 239.7×10^{-3} | 2.9 | 0.99 | 409.7×10^{-3} | 0.91 |
| DBMP/fotoliza | 31.5×10^{-3} | 22.0 | 0.96 | 50.7×10^{-3} | 0.99 |

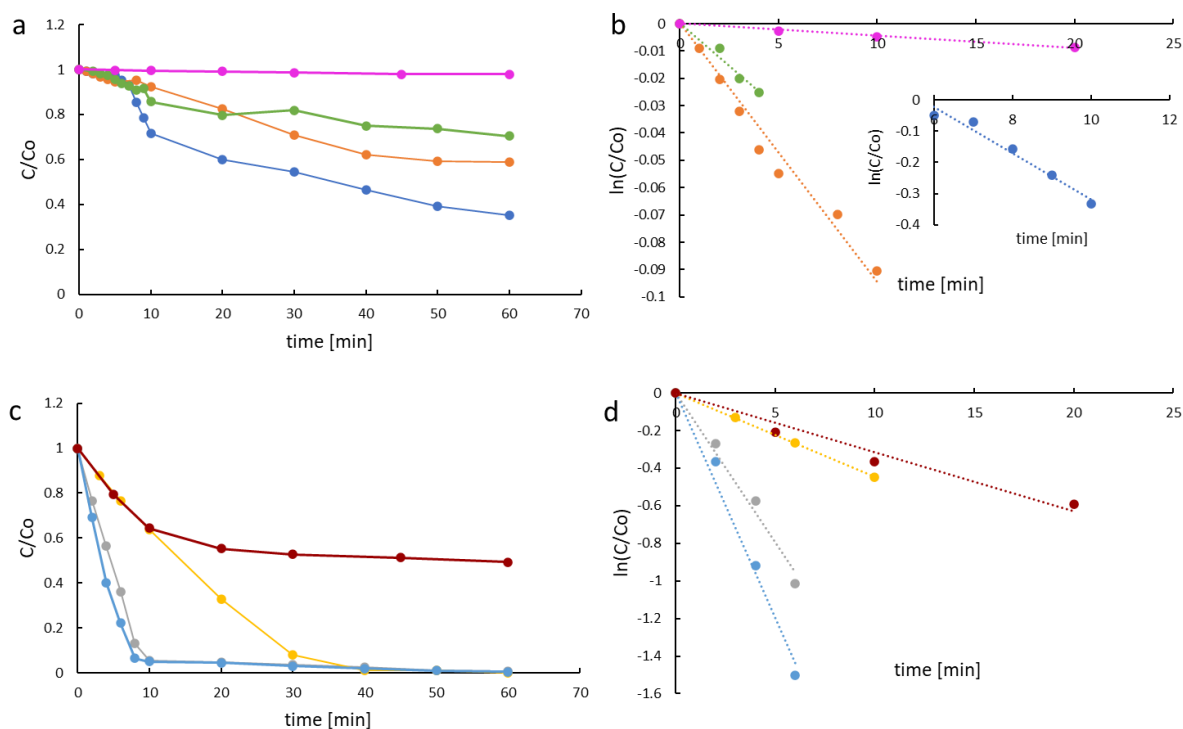
Powstające podczas ozonowania wody rodniki hydroksylowe ($\cdot\text{OH}$) opisuje model SBH [60] dla pH obojętnego lub model TFG [61] dla $pH > 7$. Biorąc pod uwagę warunki badanego procesu ($pH = 8$) rodniki hydroksylowe były generowane według modelu TFG. Stałe szybkości zastosowane w modelu zostały określone przez Chelkowską i in. [62].

Model TFG:



Z reakcji (30) wynika, że proces rozkładu ozonu jest inicjowany przez aniony hydroksylowe. W wyniku dwuelektronowego przeniesienia atomu tlenu powstaje anion -OOH, który jest niezbędny do generowania rodników hydroksylowych. Niska wartość stałej szybkości reakcji (30) wskazuje, że jest to proces ograniczający szybkość reakcji ozonolizy fenolu, stąd opóźnienie w szybkości degradacji fenolu w ozonolizie na rysunkach 26 a i 26 b. Ponieważ reakcja (30) jest wolna, warunki reakcji nie są stacjonarne w początkowej fazie procesu ozonolizy. Po osiągnięciu warunków stacjonarnych (około 6 min od rozpoczęcia przedmuchu strumieniem gazu) proces przebiega zgodnie z modelem kinetycznym pseudopierwszego rzędu. Wyznaczenie pozornej stałej szybkości reakcji ozonolizy fenolu po uzyskaniu ustalonych warunków procesu przedstawiono na rysunku 26 b jako zagnieżdżony wykres [H5]. Degradacja fenolu przy pH = 8 zarówno w ozonolizie, jak i fotokatalizie ma charakter utleniający (reakcja z rodnikami hydroksylowymi, ponadtlenkowymi i wodoronadtlenkowymi). Porównując wartość obserwowanej stałej szybkości degradacji (k_{app}) fenolu w procesie ozonolizy ($73,6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) i fotokatalizy ($11 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla F1 i $6,2 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ dla F2) [H5], możemy powiedzieć, że efektywność procesu ozonolizy w degradacji PhOH jest wyższa.

Jak pokazano na Rys. 27, jony bromkowe zostały uwolnione z pierścienia benzenowego również w reakcji ozonowania. Stężenie jonów bromkowych wzrastało wraz ze wzrostem poziomu degradacji DBMP, co sugeruje, że degradacja generuje bromowane związki pośrednie, które są następnie rozkładane uwalniając aniony bromkowe. Stężenie jonów bromkowych (przy wydajności degradacji DBMP bliskiej 95%; Rys. 28) wynosi około 0,9 (gdzie 1 to całkowite teoretyczne uwolnienie bromku; Rys. 27). Jednak stężenie jonów bromkowych mniejsze niż 0,5 dla ozonolizy może oznaczać wytwarzanie bromowanych organicznych produktów ubocznych. Wydajność uwalniania bromu w postaci jonów bromkowych dochodząca do 90% może wskazywać na mineralizację substratu.

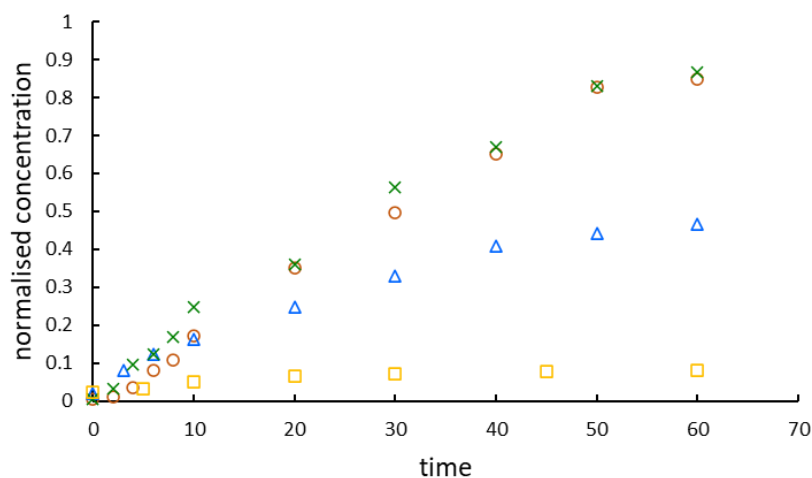


Rysunek 26. (a) Szybkość rozpadu substratu PhOH/O₃ (niebieski), PhOH/F1 (pomarańczowy), PhOH/F2 (zielony), PhOH/fotoliza (różowy); (b) wykres $\ln(C_t/C_0)$ w funkcji czasu naświetlania fenolu; (c) szybkość rozpadu substratu DBMP/O₃ (żółty), DBMP/F1 (szary), DBMP/F2 (jasnoniebieski), DBMP/fotoliza (czerwony); (d) wykres $\ln(C_t/C_0)$ w funkcji czasu naświetlania dla DBMP. Dane z pracy [H5].

Okres półtrwania DBMP w procesach fotokatalitycznych wynosił 4,6 min (F1) lub 3,2 min (F2); dla ozonolizy było to 15,5 min [H5], co sugeruje szybszą degradację DBMP w procesach fotokatalitycznych niż w ozonolizie. Obserwowane stałe szybkości generowania bromków dla wszystkich badanych procesów podsumowano w Tabeli 7. Wydajność degradacji DBMP była następująca $F2 > F1 > O_3 > \text{fotoliza}$, taką samą kolejność zaobserwowano w przypadku generowania anionów bromkowych (Tabela 7) [H5]. Wyższe wydajności powstawania bromków w przypadku fotokatalizy ujawniły udział procesu redukcji w fotokatalitycznej degradacji DBMP.

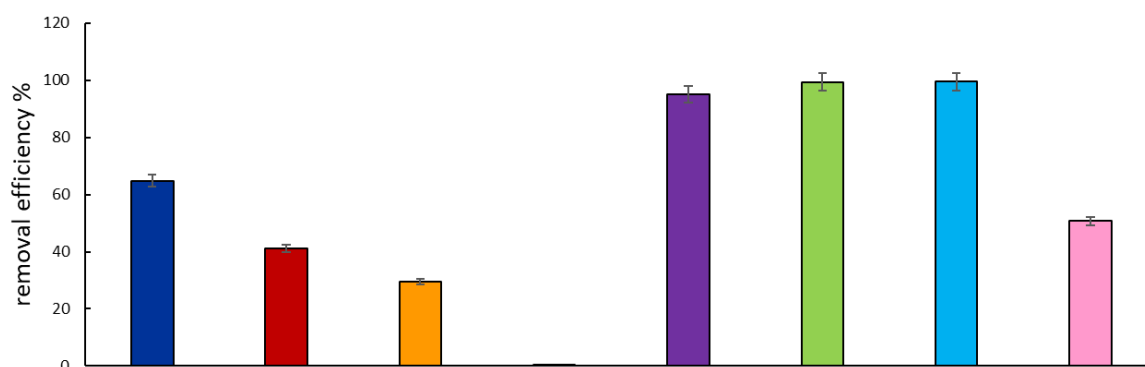
Rysunek 28 przedstawia wydajność degradacji fenolu i DBMP. Degradacja fenolu osiągnęła ok. 65% w 60 min ozonowania, natomiast degradacja DBMP w tym samym czasie wyniosła 95% [H5]. Jest to związane z formami jonowymi tych związków w warunkach reakcji (89% DBMP uległo dysocjacji vs tylko 13% fenolu). Obecność rodników hydroksylowych w roztworze oraz wyższa reaktywność jonów fenolanowych w porównaniu z formami niezdisocjowanymi przyczyniły się do większej efektywności degradacji DBMP w ozonolizie. DBMP jest łatwiejszy do utlenienia w stosunku do fenolu, również ze względu na zastąpienie dwóch atomów wodoru dwoma elektronodonorami (-Br) w cząsteczce DBMP, co aktywuje

pierścień aromatyczny. Efektywność degradacji w fotokatalizie była wyższa dla DBMP niż dla fenolu, osiągając 98%.



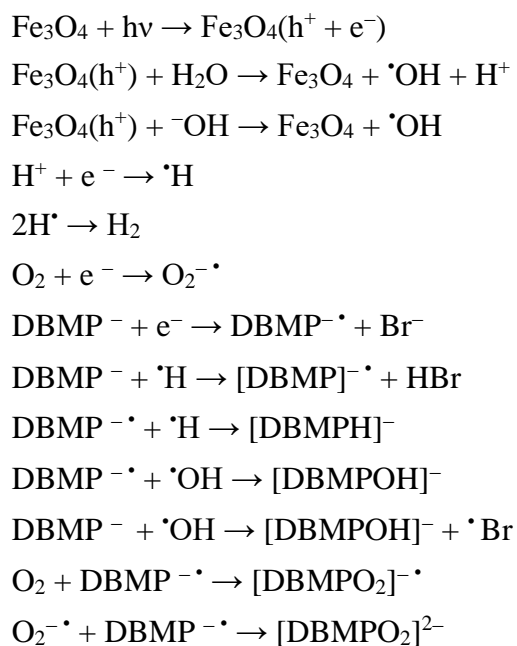
Rysunek 27. Produkcja jonów bromkowych w czasie (kółko – F1, x – F2, trójkąt – ozonoliza, kwadrat – fotoliza) [H5].

Wzbudzenie katalizatora energią wyższą niż energia przerwy energetycznej generuje dziury (h^+) i elektrony (e^-), które po przejściu na powierzchnię katalizatora mogą uczestniczyć w procesach redoks. W ośrodku zasadowym proces fotokatalityczny może przebiegać poprzez redukcję tlenu na powierzchni cząstek katalizatora (tylko przeniesienie elektronu) [63]. Podobne przenoszenie elektronów może zachodzić podczas adsorpcji związków organicznych na magnetycie. W obecności zaadsorbowanych fluorowcopochodnych arylowych na powierzchni katalizatora, nagromadzone na powierzchni katalizatora elektrony są dostępne do aktywowania wiązań węgiel-halogen przez DET [64]. Elektron z pasma przewodnictwa katalizatora jest wstrzykiwany na niezajęty orbital fluorowcowanych związków aromatycznych, co powoduje rozerwanie wiązania węgiel-halogen.



Rysunek 28. Skuteczność usuwania substratu PhOH/O₃ (ciemnoniebieski), PhOH/F1 (czerwony), PhOH/F2 (pomarańczowy), PhOH/fotoliza (czarny), DBMP/O₃ (fioletowy), DBMP/F1 (zielony), DBMP/F2 (jasnoniebieski) i DBMP/fotoliza (różowy) [H5].

Dla jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} w miejscach oktaedrycznych sieci krystalicznej magnetytu proces przeniesienia elektronu pomiędzy tymi jonami jest możliwy bez znacznego nadmiaru energii [65], dlatego elektrony mogą być przenoszone z bardzo niską energią aktywacji między jonami żelaza w miejscach oktaedrycznych. Jak pokazano powyżej, DBMP może reagować z generowanymi elektronami. W celu wyjaśnienia tych obserwacji zaproponowano następującą ścieżkę reakcji degradacji DBMP (Schemat 5) [H5]:



Schemat 5. Proponowana ścieżka reakcji degradacji DBMP

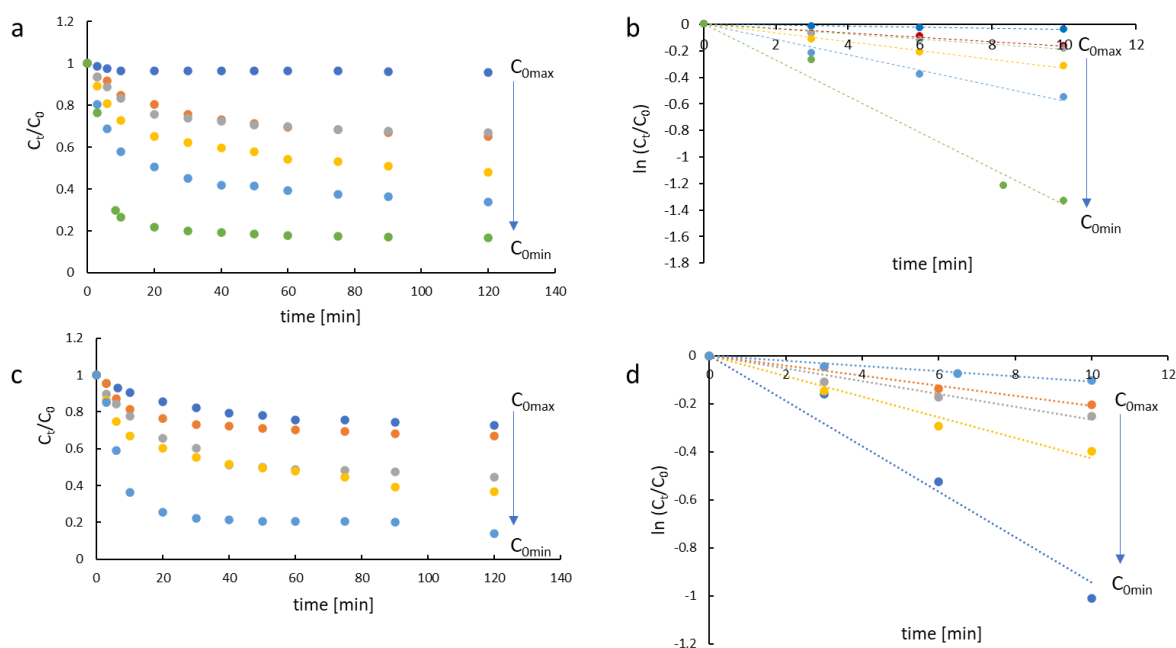
Degradacja TBBPA na katalizatorach F1 i F2 była prowadzona w $pH=10$, w warunkach redukcyjnych (przy stałym przepływie argonu, w obecności *t*-BuOH jako zmiatacza rodników hydroksylowych oraz dziur) i oksydacyjnych (przy dostępie powietrza, bez *t*-BuOH) [H6]. Wartości k_{app} uzyskano bezpośrednio z analizy regresji liniowej na wykresie (Rys. 29 b,d). Wartości odpowiadające różnym stężeniom początkowym wraz ze współczynnikami regresji zestawiono w Tabeli 8.

Zasadniczo rozważa się dwa różne mechanizmy opisujące procesy fotokatalityczne w układach heterogenicznych: (a) mechanizm Langmuira-Hinshelwooda (LH), w którym reagenty są wstępnie adsorbowane na powierzchni fotokatalizatora przed fotoaktywacją układu, oraz (b) mechanizm Eleya-Rideal'a (ER), gdy reagenty w roztworze reagują ze stanem aktywnym powierzchni fotokatalizatora [66]. Ponieważ na adsorpcję TBBPA na powierzchni katalizatora duży wpływ ma odpychanie, model Langmuira-Hinshelwooda nie może być zastosowany w badanym układzie.

Tabela 8. Wartości obserwowanej stałej szybkości reakcji pseudo-pierwszego rzędu dla różnych początkowych stężeń TBBPA [H6].

| | C_0 [mol dm ⁻³] | k_{app} [min ⁻¹] | R^2 |
|----|-------------------------------|--------------------------------|-------|
| F1 | 0.01462 | 0.0037 | 0.99 |
| | 0.00985 | 0.0164 | 0.97 |
| | 0.00790 | 0.0187 | 0.99 |
| | 0.00602 | 0.0328 | 0.99 |
| | 0.00437 | 0.0578 | 0.98 |
| | 0.00216 | 0.1358 | 0.98 |
| F2 | 0.0103 | 0.0108 | 0.99 |
| | 0.0086 | 0.0208 | 0.99 |
| | 0.0060 | 0.0266 | 0.99 |
| | 0.0041 | 0.0426 | 0.99 |
| | 0.0023 | 0.0945 | 0.98 |

Zbadano wpływ czasu i początkowego stężenia na wydajność fotokatalitycznej degradacji TBBPA (Rys. 29 a, c) [H6]. Można zauważyć, że substraty stopniowo zanikają podczas fotokatalizy. Równocześnie z zanikiem substratu w mieszaninie reakcyjnej pojawiają się jony bromkowe (Rys. 30 a i b). Wraz ze spadkiem początkowego stężenia TBBPA szybkość reakcji wzrasta (Rys. 30 c).



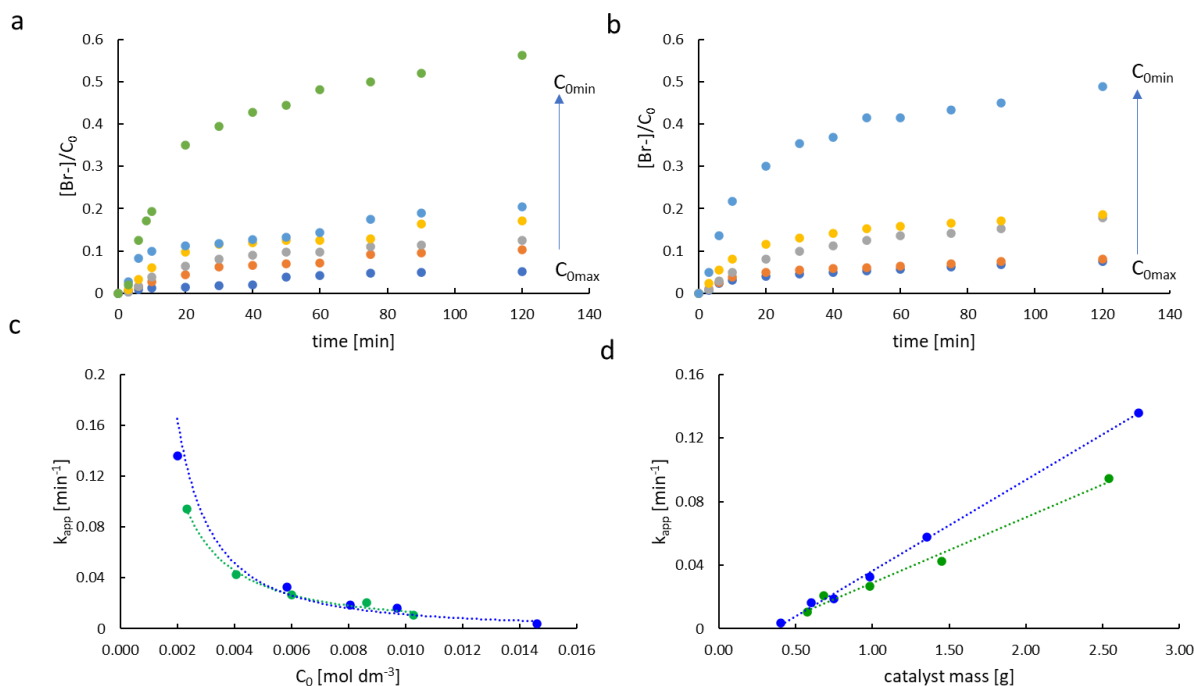
Rysunek 29. Rozpad TBBPA w czasie przy różnych stężeniach początkowych na katalizatorze F1 (a) i F2 (c); liniowa zmienność $\ln(C_t/C_0)$ w funkcji czasu dla fotokatalitycznej degradacji TBBPA przy różnych stężeniach początkowych na katalizatorach F1 (b) i F2 (d). Dane z [H6].

Zależność stałej szybkości od ilości badanego katalizatora dla 10 mM roztworu TBBPA jest liniowa (Rys. 30 d) [H6]. Oznacza to, że szybkość reakcji degradacji wzrasta wraz ze

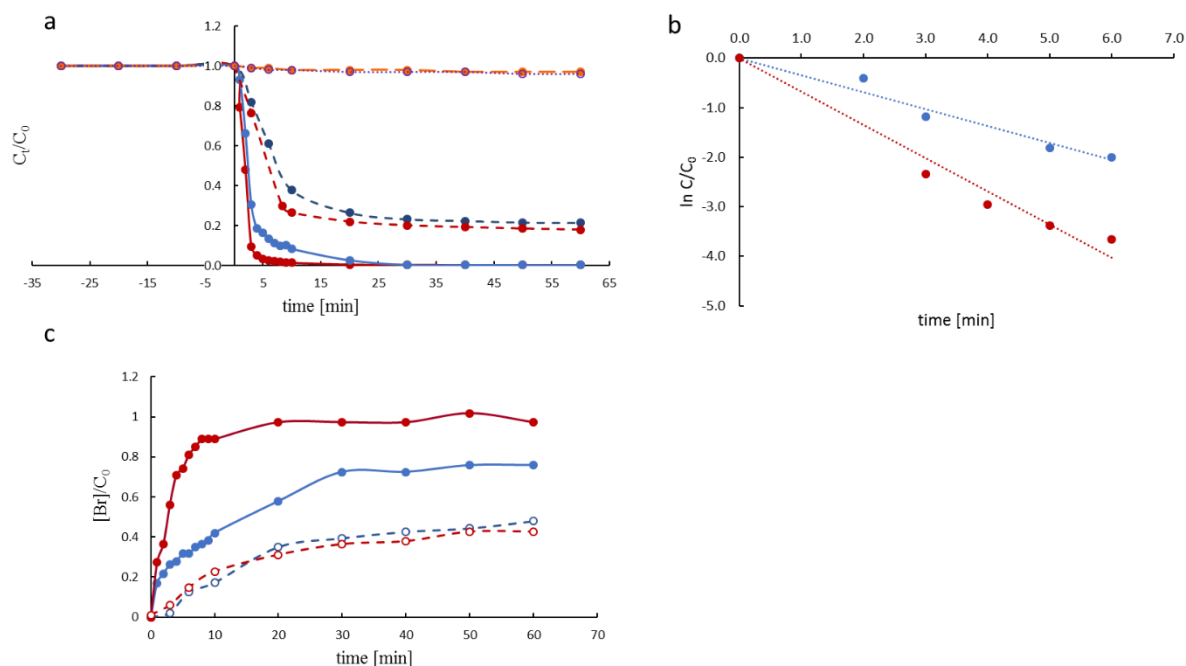
wzrostem ilości katalizatora. Im większa ilość katalizatora, tym większe prawdopodobieństwo interakcji cząsteczka TBBPA-katalizator, a tym samym wzrasta prawdopodobieństwo zajścia reakcji. Z drugiej strony zwiększenie zawartości katalizatora w mieszaninie reakcyjnej może zwiększyć zmętnienie zawiesiny, co może prowadzić do zmniejszenia ilości światła pochłanianego przez katalizator.

Szybkość degradacji redukcyjnej osiąga plateau po około 20 minutach (80% degradacji TBBPA, Rys. 31 a), podczas gdy eksperyment utleniania prowadzi do całkowitego zaniku TBBPA po około 30 minutach [H6]. Wyższa efektywność procesu utleniania znajduje odzwierciedlenie w wartościach k_{app} , które dla F1 i F2 wynosiły odpowiednio 0,343 i 0,671 min^{-1} (Ryc. 31 b) [H6]. Ilość bromków powstających w procesie utleniania jest około dwukrotnie większa niż w procesie redukcji (Rys. 31 c) i odpowiada powstawaniu jednego anionu bromkowego z jednej cząsteczki TBBPA [H6]. W procesie utleniania tlen obecny w roztworze wychwytuje elektrony tworząc anionradnik $\text{O}_2^{\cdot-}$, który może reagować z TBBPA w głębi roztworu, natomiast elektrony mogą reagować z TBBPA tylko na powierzchni katalizatora, stąd mniejsza wydajność reakcji TBBPA w procesie redukcji.

W wyniku adsorpcji promieniowania o odpowiedniej energii katalizator ulega fotowzbudzeniu, w wyniku którego generowane są dziury (h^+) w paśmie walencyjnym oraz elektrony (e^-) w paśmie przewodnictwa. Obecność zmiatacza dziur (*t*-BuOH) powoduje gromadzenie się elektronów na powierzchni katalizatora. Elektrony mogą aktywować wiązanie węgiel-halogen i powodować odszczepienie anionu bromkowego od cząsteczki TBBPA. Preferowane jest odszczepienie jednego anionu bromkowego od jednej cząsteczki TBBPA ponieważ mniej fluorowcowane związki są bardziej odporne na konwersję redukcyjną (ze względu na wzrost gęstości elektronowej pierścienia aryłowego przy spadku podstawienia halogenem) [67].



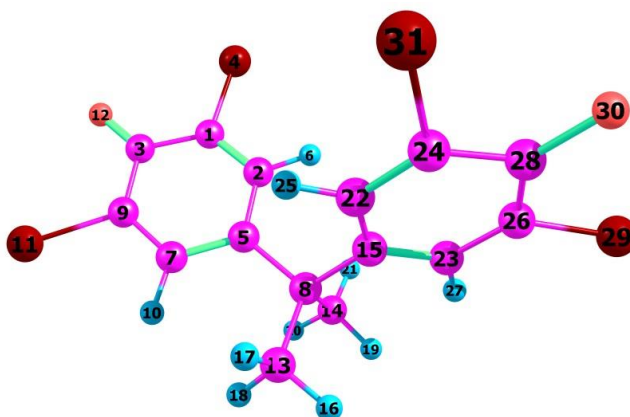
Rysunek 30. Produkcja bromków w czasie dla różnych stężeń początkowych TBBPA na katalizatorach F1 (a) i F2 (b); wpływ początkowego stężenia TBBPA na k_{app} dla katalizatorów F1 (niebieski) i F2 (zielony) (c); obserwowana stała szybkości w funkcji ilości katalizatora F1 – kolor niebieski, F2 – kolor zielony (d). Dane z [H6].



Rysunek 31. Porównanie rozpadu TBBPA w czasie w procesach redukcyjnych (linia przerywana, F1-niebieski, F2-czerwony) i utleniających (linia ciągła, F1-niebieski, F2-czerwony) na powierzchni katalizatora (a); liniowa zmienność $\ln(C_t/C_0)$ w funkcji czasu dla degradacji oksydacyjnej TBBPA (b); produkcja bromków w procesie oksydacyjnym (wypełnione kółka) na F1 (niebieski) i F2 (czerwony) oraz redukcyjnym (puste kółka, F1-niebieski, F2-czerwony) (c). Dane z [H6].

Obliczenie zredukowanej formy TBBPA ($TBBPA^{\cdot-}$) metodą LC- ω PBE 6-311++G(d,p) (Rys. 32) [H6] pokazuje stosunkowo stabilną strukturę (bez debrominacji). Sugeruje to

dwuetapowy mechanizm redukcyjny. W pierwszym etapie w wyniku redukcji TBBPA przez e^- generowany jest rodnikowy anion $TBBPA^{\bullet-}$. W następnym kroku $TBBPA^{\bullet-}$ uwalnia Br^- . Względnie stabilny (długozyciowy) $TBBPA^{\bullet-}$ może ulegać innym reakcjom niż debrominacja. Dlatego wszystkie e^- nie mogą być ilościowo przekształcone w Br^- . Kontrastuje to z szybkim, jednoetapowym mechanizmem DET. Z drugiej strony należy zauważyć, że wysoka energia solwatacji Br^- (303 kJ/mol [68]) sprzyja debrominacji i może być siłą napędową rozważanej reakcji. Konfiguracje przestrzenne oraz rozkład ładunku TBBPA i $TBBPA^{\bullet-}$ pokazuje, że atomy bromu przyłączone do pierścieni TBBPA nie są sobie równe [H6]. W związku z tym odłączenie atomu Br w określonej pozycji może być preferowane. Z wykonanych obliczeń wynika, że najniższe energie uzyskano dla debromowanej struktury rodnikowej TBBPA w pozycji C1 lub 24 (Rys. 32) [H6]. Jednak rodniki powstałe w wyniku debromowania $TBBPA^{\bullet-}$ w pozycji 9 lub 26 mają tylko o 6,2 kJ/mol wyższą energię swobodną Gibbsa niż poprzednia. Wartość ta jest na poziomie termicznym (k_bT). Tak więc nie oczekuje się żadnej selektywności w debromowaniu TBBPA.



Rysunek 32. Geometria formy zredukowanej TBBPA ($TBBPA^{\bullet-}$) obliczona z poziomu teorii LC- ω PBE 6-311++G(d,p) [H6].

Rozkład ładunków (z ładunkami wodorów zsumowanych w atomach ciężkich) na TBBPA i $TBBPA^{\bullet-}$ obliczonych przy użyciu teorii LC- ω PBE 6-311++G(d,p) i zwizualizowanych metodą Mulliken'a przedstawiono w Tabeli 9.

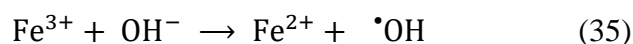
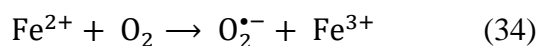
Grupy funkcyjne, które oddają/odbierają elektron, mogą również wpływać na termodynamikę reakcji poprzez przesuwanie poziomu energii niezajętych orbitali substratu [69]. Rozszczepienie wiązania anionowego rodnika $ArX^{\bullet-}$ konkuruje z powrotem elektronu do dziury w paśmie walencyjnym, co zmniejsza wydajność reakcji dehalogenacji i szybkość degradacji. Możliwa ścieżka degradacji w procesie utleniania polega na wstępnym odbromowaniu redukcyjnym i dalszym utlenianiu prowadzącym do produktów niskocząsteczkowych. Nieco niższa efektywność procesu redukcji na katalizatorze F2 (wartości

k_{app} wynosiły 0,1358 i 0,0916 min^{-1} odpowiednio dla F1 i F2 [H6]) może wynikać z wyższego stopnia utlenienia tego materiału, a co za tym idzie mniejszej ilości jonów Fe^{2+} w miejscach B oraz ograniczenia przeskakiwania elektronów pomiędzy jonami Fe^{3+} i Fe^{2+} w miejscach B [H6]. Odwrotna tendencja (wartości k_{app} dla F1 i F2 wynosiły odpowiednio 0,3434 i 0,6713 min^{-1}) obserwowana w przypadku procesu utleniania jest prawdopodobnie spowodowana morfologią katalizatora F2. F2 składa się z dużych skupisk małych krystalitów, które powodują jego porowatą strukturę [H6].

Tabela 9. Ładunki Mulliken'a z wodorami zsumowanymi w ciężkie atomy obliczone dla TBBPA i TBBPA⁻ przy użyciu poziomu teorii LC- ω PBE 6-311++G(d,p) [H6].

| Numer atomu | Typ atomu | Ładunki na TBBPA | Ładunki na TBBPA ⁻ |
|-------------|-----------|------------------|-------------------------------|
| 1 | C | 0.3645 | 0.1697 |
| 2 | C | -0.6360 | -0.8545 |
| 3 | C | -0.8366 | -0.5303 |
| 4 | Br | -0.2694 | -0.3020 |
| 5 | C | 0.8157 | -0.3380 |
| 7 | C | -0.2371 | 0.8684 |
| 8 | C | 0.3232 | -3.1199 |
| 9 | C | 0.5651 | 1.8624 |
| 11 | Br | -0.2802 | -0.4522 |
| 12 | O | -0.3898 | -0.4147 |
| 13 | C | -0.2579 | 0.0512 |
| 14 | C | -0.2579 | 0.0512 |
| 15 | C | 0.8158 | -0.3379 |
| 22 | C | -0.6360 | -0.8545 |
| 23 | C | -0.2371 | 0.8683 |
| 24 | C | 0.3644 | 0.1697 |
| 26 | C | 0.5650 | 1.8623 |
| 28 | C | -0.8365 | -0.5303 |
| 29 | Br | -0.2802 | -0.4522 |
| 30 | O | -0.3900 | -0.4147 |
| 31 | Br | -0.2694 | -0.3020 |

Gdy tlen jest obecny w mieszaninie reakcyjnej, działa jako zmiatacz elektronów i konkuruje z TBBPA o elektrony w celu wytworzenia reaktywnych form tlenu, w tym rodników $\text{O}_2^{\bullet-}$ i $\bullet\text{OH}$, jak pokazano w następujących reakcjach:



Wychwytywanie elektronów przez O_2 nasila reakcję utleniania, obejmującą fotowzbudzone dziury i/lub rodniki hydroksylowe, powodując rozszczepienie, rozszczepienie chemiczne lub otwarcie pierścienia w celu wytworzenia produktów o niskiej masie cząsteczkowej.

4.3.3.5 Perspektywy zastosowania fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń na Fe_3O_4 jako etapu wstępnego oczyszczania ścieków

Proces oczyszczania ścieków metodą osadu czynnego jest najpowszechniejszą metodą biologicznego oczyszczania ścieków; nie jest jednak ona przeznaczona do usuwania lub degradacji ksenobiotycznych organicznych substancji chemicznych. Wstępne oczyszczanie ścieków zawierających takie związki organiczne za pomocą zaawansowanych procesów utleniania (AOPs) wydaje się obiecujące w rozwiązaniu problemu ścieków zanieczyszczonych TZO (takich jak farmaceutyki, środki ochrony roślin, surfaktanty, chemikalia przemysłowe, niezamierzone produkty uboczne powstające w trakcie procesów produkcyjnych). Ponadto uważa się, że połączenie AOPs z procesami biologicznymi jest praktycznie wykonalne i ekonomicznie opłacalne. Osad czynny jest zwykle używany do oczyszczania ścieków komunalnych, jednak bardzo często we wpływach do komunalnych oczyszczalni ścieków spotyka się resztkowe ścieki pochodzące z działalności przemysłowej. Może to powodować problemy operacyjne, zwłaszcza na biologicznym etapie oczyszczania. Domieszka niektórych związków chemicznych obecnych w ściekach przemysłowych może być toksyczna dla osadu czynnego [70]. Szybkość pobierania tlenu (*ang. Oxygen Uptake Rate, OUR*) jest jednym z najważniejszych wskaźników kontrolowania aktywności osadu czynnego. Test OUR prowadzony zgodnie ze standardowymi metodami odzwierciedla zmiany w dostępności, stężeniu i składzie źródeł węgla, ponadto może być również stosowany jako test toksykologiczny [71].

Ozonowanie jest szeroko stosowane w instalacjach oczyszczalni ścieków do usuwania TZO w procesie utleniania chemicznego. Z tego powodu jako eksperyment kontrolny wybrano rozkład badanych związków ozonem.

W pracy [H7] zbadano wpływ wodnych roztworów TBBPA i BPA poddanych wstępnej degradacji w procesie fotokatalitycznym (katalizatory F1 i F2) i ozonolizie na aktywność respirometryczną osadu czynnego w porównaniu do wpływu roztworów wyjściowych tych związków (niezdegradowanych). Zestawienie układów eksperymentalnych przedstawiono w Tabeli 10. Pomiar respirometrycznej aktywności osadu czynnego pozwoliły na ocenę skuteczności metod wstępnego oczyszczania roztworów. Badania aktywności respirometrycznej przeprowadzono zgodnie ze standardową procedurą PN EN ISO 8192 [71].

W praktyce oczyszczania ścieków i uzdatniania wody w celu określenia stężenia związków organicznych stosuje się biochemiczne zapotrzebowanie tlenu (BZT) lub chemiczne zapotrzebowanie tlenu (ChZT). Dla wszystkich analizowanych roztworów oznaczono stężenie

związków organicznych jako ChZT, BZT₅ i OWO (ogólny węgiel organiczny). Wartości ChZT odpowiadają w przybliżeniu ilości tlenu potrzebnej do utlenienia węgla w związkach organicznych. BZT₅ pokazuje ilość tlenu cząsteczkowego zużytego przez mikroorganizmy w ciągu 5 dni na rozkład związków organicznych zawartych w ściekach. Dynamika procesu biologicznego i wartość BZT₅ wynika z (i) obecności w próbce związków podatnych na degradację mikrobiologiczną, (ii) aktywności mikroorganizmów, (iii) obecności związków hamujących wzrost mikroorganizmów i/lub ich aktywność biochemiczną w organizmie. Wartość OWO bezpośrednio odnosi się do zawartości węgla w związkach organicznych.

Tabela 10. Zestawienie badanych układów eksperymentalnych [H7].

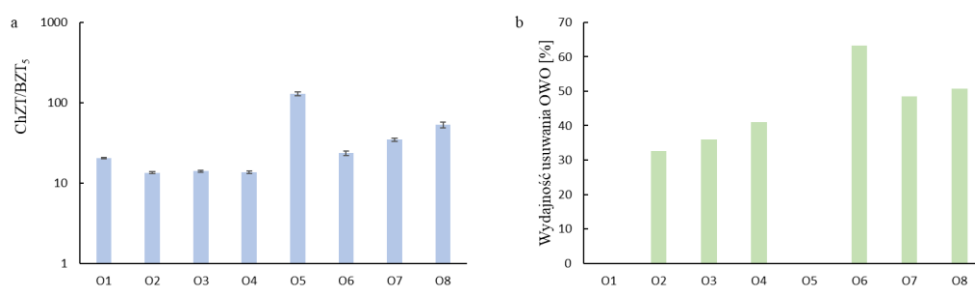
| Nazwa układu | Zastosowany proces wstępnego rozkładu | Degradowany związek organiczny |
|--------------|---------------------------------------|--------------------------------|
| O1 | Brak (próbka kontrolna) | BPA |
| O2 | Fotokataliza na F1 | BPA |
| O3 | Fotokataliza na F2 | BPA |
| O4 | Ozonoliza | BPA |
| O5 | Brak (próbka kontrolna) | TBBPA |
| O6 | Fotokataliza na F1 | TBBPA |
| O7 | Fotokataliza na F2 | TBBPA |
| O8 | Ozonoliza | TBBPA |

Stopień rozkładu substancji organicznych wyznacza się z ilorazu zawartości związków organicznych, podatnych na biochemiczny rozkład, i całkowitej ich ilości, za pomocą wskaźników (ChZT/OWO, ChZT/BZT₅) lub też na podstawie szybkości poboru tlenu przez osad. W sposób przybliżony biodegradowalność możemy ocenić na podstawie wartości ilorazu ChZT/BZT₅. Wysoka wartość wskaźnika (>2,5) świadczy o powolnym rozkładzie i dużej zawartości substancji niebiodegradowalnych. Z kolei ścieki podatne na rozkład biologiczny mają niski stosunek wskaźnika (<1,8). W badanych układach stosunek ChZT/BZT₅ był wysoki (Rys. 33), dla każdego przypadku był dużo wyższy niż 2,5, co wskazuje na niską biodegradowalność tych zanieczyszczeń. Wstępna degradacja w niewielkim stopniu poprawiła ten wskaźnik w stosunku do prób kontrolnych, jednak wciąż pozostaje ponad 4-krotnie wyższy od wartości pożądanej.

Podstawą oceny skuteczności usuwania z wody substancji organicznych jest wydajność ubytku OWO w badanej mieszaninie. Jak można zauważyć na Rys. 33 b roztwory czystych substancji (BPA – O1 i TBBPA – O5) nie wykazują ubytku OWO w procesie biologicznym [H7]. Najwyższą skuteczność usuwania mikrozanieczyszczeń, zaobserwowano dla próbek O6-O8 (48-62%), przy czym zastosowanie wstępnego oczyszczania w procesie fotokatalitycznym na F1 spowodował najwyższą wydajność procesu biologicznego [H7]. Natomiast próbki O2-

O4 charakteryzowały się podobną wydajnością usuwania OWO, nieznacznie wyższą efektywność wykazano dla wstępnego oczyszczania metodą ozonolizy.

Wartość ChZT/OWO określa ilość tlenu potrzebną do utlenienia substancji organicznych w stosunku do zawartości węgla w ich strukturze chemicznej. Końcowym produktem utleniania węgla w związkach organicznych w warunkach tlenowych jest cząsteczka dwutlenku węgla, stąd punktem odniesienia dla tego stosunku jest wartość 2,66 (stosunek masy tlenu do węgla w CO₂). Wartość stosunku ChZT/OWO zależy od budowy związków organicznych obecnych w roztworze, w tym od zawartości tlenu w cząsteczce. Wskaźniki ChZT/OWO dla BPA (roztwory kontrolny i po wstępnej degradacji) i TBBPA (roztwór kontrolny) były zbliżone i mieściły się w zakresie 10-15 (Rys. 34 a) [H7]. Natomiast zdecydowanie wyższy wskaźnik był w przypadku próbki O6. Oznacza to, że związki zawarte w tej próbce charakteryzowały się wyższą utlenialnością niż w pozostałych.

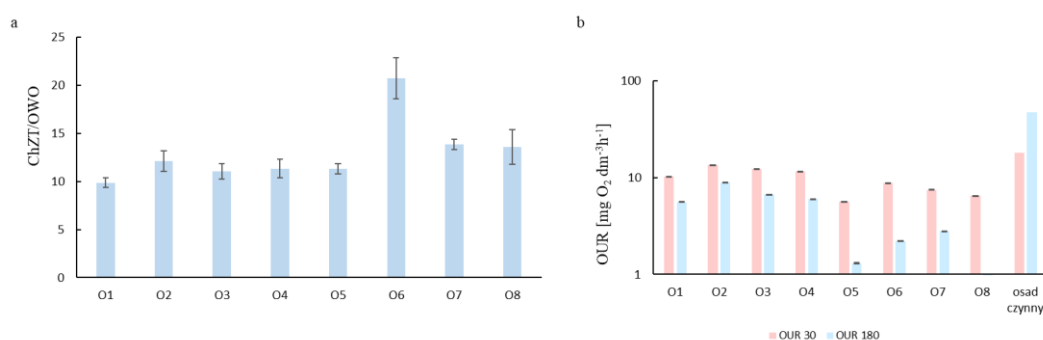


Rysunek 33. Potencjał biodegradacji badanych układów (a); efektywność usuwania węgla ogólnego z roztworów (b) [H7]

Wydajność procesu tlenowej biodegradacji materii organicznej można określić mierząc szybkość pobierania tlenu przez mikroorganizmy [72]. Testy OUR są użytecznym narzędziem do oceny wydajności procesów biologicznych [73,74]. Istnieją dwa składniki OUR: oddychanie egzogenne i endogenne. W fazie egzogennej mikroorganizmy wykorzystują dostarczony substrat, na który składa się pożywka i substancja badana, natomiast w fazie endogennej zużywana jest materia organiczna zawarta w samym osadzie czynnym [69]. Wartości zapotrzebowania na tlen uzyskane w badaniach respirometrycznych stanowią bezpośrednią miarę aktywności mikroorganizmów obecnych w tlenowym osadzie czynnym. Ponadto, ponieważ oddychanie osadu czynnego jest hamowane w obecności substancji toksycznych, może on być stosowany jako skuteczne narzędzie do pomiaru toksyczności ostrej populacji drobnoustrojów biologicznego osadu oczyszczalni ścieków [75,76].

Pomiar OUR wykonano po 30 i 180 minutach ekspozycji osadu czynnego na badane mieszaniny. Wszystkie próbki miały negatywny wpływ na aktywność oddechową osadu czynnego (Rys 34 b) [H7] w porównaniu do kontroli na samym osadzie czynnym. Jednak wstępna degradacja spowodowała znaczny wzrost aktywności respirometrycznej w przypadku

TBBPA w czasie 180 min [H7]. Produkty fotokatalitycznej degradacji TBBPA (O6, O7) charakteryzują się mniejszym negatywnym wpływem niż ozonolizy (O8). Wiadomo, że przy $OUR < 9,0 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}\text{h}^{-1}$ mikroorganizmy wchodzą w fazę oddychania endogennego. Wstępna degradacja TBBPA skutkowała OUR niższym niż $9 \text{ mg O}_2 \text{ dm}^{-3}\text{h}^{-1}$ zarówno po 30, jak i 180 minutach. Może to świadczyć o natychmiastowym zużyciu substratów przez mikroorganizmy oraz o negatywnym (toksycznym) działaniu analizowanych związków na mikroorganizmy. Metody obróbki wstępnej tylko w niewielkim stopniu poprawiły biodostępność roztworów. Wyniki otrzymane dla BPA były nieznacznie wyższe.



Rysunek 34. Potencjał biodegradacji badanych roztworów jako stosunek ChZT/OWO (a); aktywność respirometryczna osadu czynnego po 30 min (różowy) i 180 min (niebieski) (b) [H7].

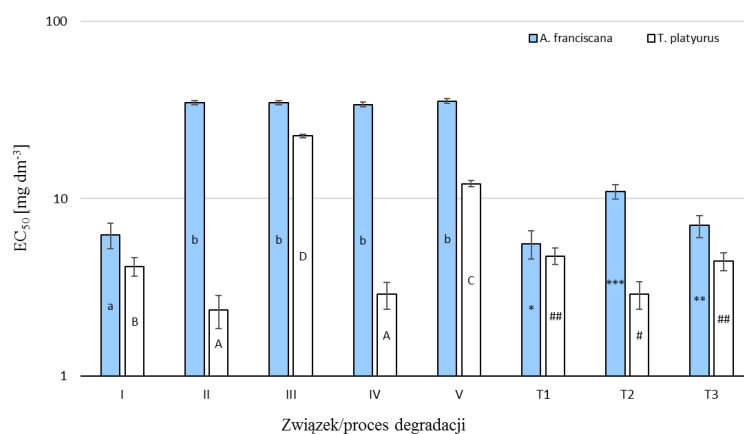
Wartość ChZT/BZT₅ wynosząca 23,56 dla próbki O6 [H7] świadczy o niskiej biodostępności analizowanej materii organicznej, co potwierdza wynik aktywności oddechowej. Ko i in. [77] oraz Le Bonté i in. [78] w swoich badaniach wykazali, że toksyczne ścieki powodują natychmiastowy spadek OUR poniżej wartości oddychania endogennego, co świadczy o zahamowaniu aktywności mikroorganizmów, a nawet działaniu sanizującym.

W pracy [H8] badano toksyczność TBBPA i produktów jego degradacji wobec organizmów modelowych (skorupiaki słonowodne *Artemia franciscana* i słodkowodne *Thamnocephalus platyurus*). Badano roztwory substancji czystych – TBBPA (I), BPA (II), kwas 3,5-dibromo-4-hydroksybenzoesowy (III), 2,6-dibromo-4-izopropylfenol (IV), 2,6-dibromo-4-metylofenol (V) oraz mieszniny poreakcyjne po procesie wstępnej degradacji (T1 – fotokataliza na F1, T2 – fotokataliza F2, T3 - ozonoliza). Testy toksyczności wykonano stosując mikrobiotesty Thamnotoxkit F™ i Arttoxkit M™ firmy Microbiotests Inc. zgodnie ze standardową procedurą dołączoną do danego testu.

Bezpośrednia fotoliza fluorowcowanych związków aromatycznych w wodzie przebiega zazwyczaj poprzez dehalogenację [79]. W przypadku fotokatalitycznej degradacji BPA i TBBPA reakcja pierwotna polega na rozszczepieniu cząsteczki (w miejscu grupy izopropylowej). Degradacja TBBPA obejmuje głównie debrominację, hydroksylację

i demetylację zarówno w procesach utleniania, jak i redukcji [80]. Pośrednimi produktami rozkładu BPA podczas degradacji fotokatalitycznej są p-izopropenylofenol, hydrochinon, 4-izopropenylofenol, octan kwasu glikolowego, kwas winowy i kwas mrówkowy [81,82]. Kwasy alifatyczne jako związki pośrednie powstają w wyniku dalszego utleniania pochodnych chinonu [83]. Wiadomo, że fenol jest fotokatalitycznie mineralizowany poprzez wytwarzanie pochodnych chinonu i kwasów organicznych jako związków pośrednich.

Wartości toksyczności ostrej wyrażonej jako EC_{50} (stężenie dla 50% maksymalnego efektu, $mg\ dm^{-3}$) z 95% przedziałami ufności i obliczono za pomocą arkusza kalkulacyjnego Regtox [H8]. Otrzymane wartości EC_{50} 24h przedstawiono na Rys. 35. Degradacja roztworu TBBPA w różnych warunkach miała niewielki wpływ na toksyczność mieszaniny reakcyjnej w porównaniu z czystym TBBPA [H8]. Stwierdzono również, że czyste związki: (II), (III), (IV) i (V) są toksyczne i szkodliwe dla *A. franciscana*. Ich EC_{50} jest wyższe niż dla TBBPA (Rys 35). Badane związki organiczne wykazywały nieco większą toksyczność wobec *T. platyurus* niż *A. franciscana*, wyjątkiem są związki (II) i (IV), które okazały się ok. 10-krotnie bardziej toksyczne dla *T. platyurus* niż *A. franciscana* [H8]. T1 wykazuje nieznaczne (ok. 2-krotne) obniżenie toksyczności w porównaniu do TBBPA (Rys. 35). W przypadku T2 zaobserwowano spadek toksyczności w stosunku do *A. franciscana* (1,75-krotny) oraz wzrost toksyczności w stosunku do *T. platyurus* (1,43-krotny). Większa odporność *A. franciscana* może wynikać z warunków, w jakich ten skorupiak występuje naturalnie (woda o zasoleniu do 200‰). Porównując wartości EC_{50} czystych związków i mieszanin poreakcyjnych można stwierdzić, że mieszaniny poreakcyjne charakteryzują się wyższą toksycznością niż toksyczność produktów ubocznych, powstających podczas procesów ozonolizy/fotokatalizy, określona dla czystych substancji [H8]. Prawdopodobnie w mieszaninie substancje te wykazują efekt synergistyczny.



Rysunek 35. Średnie 24-godzinne wartości EC_{50} badanych związków i mieszanin poreakcyjnych dla *A. franciscana* (niebieski) i *T. platyurus* (biały). Przedstawiono wartość średnią \pm SD, n=3 wyniku, różnice

statystyczne ($p < 0,01$) między wynikami, oceniane testem Studenta Statistica 13.1, zaznaczono różnymi małymi literami dla *A. franciscana*, wielką literą dla *T. platyurus*, symbolem * dla mieszanin poreakcyjnych badanych na *A. franciscana*, symbolem # dla mieszanin poreakcyjnych badanych na *T. platyurus*, różnica przy $p < 0,05$. Dane z pracy [H8].

4.3.3.6 Podsumowanie

Zdolność katalizatorów heterogenicznych do generowania silnie reaktywnych form, a także reaktywność tych form w procesach rozkładu zanieczyszczeń z punktu widzenia projektowania procesu technologicznego usuwania TZO ze ścieków jest kluczowym zagadnieniem. Przeprowadzone przeze mnie badania prezentują nowe technologie otrzymywania materiałów o unikalnych cechach, które są efektywnymi katalizatorami rozkładu zanieczyszczeń organicznych.

W pracy [H1] pokazano, że domieszkowanie TiO_2 siarką powoduje poprawę własności optycznych katalizatora (rozszerzenie absorpcji promieniowania na zakres widzialny) domieszkowanego materiału w stosunku do komercyjnego (stosowanego jako kontrola). Domieszkowanie miało znaczący wpływ na ładunek powierzchni katalizatora, a co za tym idzie w istotny sposób wpływało na oddziaływanie powierzchni katalizatora-substrat. Rozszerzenie zakresu absorpcji materiału na promieniowanie widzialne zmniejsza koszty stosowania katalizatora ponieważ daje perspektywę zastosowania promieniowania słonecznego.

W pracy [H2] z powodzeniem otrzymano w procesie strukturyzacji femtosekundowymi impulsami laserowymi mikro/nano struktury fotokatalityczne immobilizowane na płycie tytanowej składające się z tlenków tytanu. Wykazano efektywność katalityczną tych struktur w reakcji degradacji MB. Morfologia mikro/nano struktur powiązana jest ze składem warstwy powierzchniowej. Po raz pierwszy otrzymano struktury „jodełkowe” na powierzchni tytanu. Immobilizacja warstwy katalitycznej poprawia parametry operacyjne materiału. Brak konieczności stosowania dodatkowych operacji odzysku katalizatora z mieszaniny jest dużą przewagą nad materiałami proszkowymi. Materiał ten można wykorzystać do budowy „panelu” solarnego do oczyszczania wody/ścieków, który pracowałby w systemie przepływowym.

W pracach [H3] i [H4] wykazano, że 2D-MoS₂ jest efektywnym katalizatorem zaawansowanych procesów redukcji. Rozwinięta powierzchnia 2D-MoS₂ zapewnia dużą ilość miejsc aktywnych. Struktura warstwowa badanego materiału (w postaci nanokartek) wspomaga transport elektronów, które biorą udział w procesie redukcji substratu na powierzchni katalizatora. 2D-MoS₂ absorbuje promieniowanie z zakresu widzialnego. Wpływ struktury elektronowej na redukcję substratu na powierzchni katalizatora przedstawiono w pracy [H4]. Struktura elektronowa katalizatora jest istotna z punktu widzenia możliwości przebiegu procesów redukcyjnych.

W pracach [H5] i [H6] badano właściwości katalityczne dwóch rodzajów magnetytu. Badane materiały były magnetytami niestechiometrycznymi i różniły się między sobą stopniem utlenienia. Wykazano, że stopień utlenienia magnetytu można określić na podstawie analizy wielkości komórki elementarnej krystalitu. Ponadto stopień utlenienia materiału w istotny sposób wpływa na możliwość transportu elektronu w materiale, a co za tym idzie na jego wydajność w degradacji fotokatalitycznej.

Oksydacyjna degradacja halogenopochodnych arylowych jest kinetycznie nieuprzywilejowana z uwagi na deficyt elektronowy tych związków, co powoduje, że są one odporne na atak elektrofilowy rodnika hydroksylogowego. W pracach [H3-H6] pokazano sposób sterowania reakcją degradacji w celu rozdzielenia procesu oksydacyjnego i redukcyjnego. Pozwoliło to na lepszą interpretację przebiegu procesu degradacji związku organicznego. Przeprowadzone w pracach H1, H3, H5 i H6 badania wykazały istotną rolę procesu redukcyjnego w degradacji halogenopochodnych arylowych.

Wyniki przedstawione w pracach [H1-H6] pokazały, że dla wydajnej degradacji fotokatalitycznej istotne są takie cechy katalizatora jak: (i) ładunek powierzchni katalizatora ułatwiający oddziaływanie powierzchni katalizatora z substratem; (ii) szerokie spektrum absorpcji promieniowania (zwłaszcza z zakresu widzialnego); (iii) układ orbitali ułatwiający transport elektronów.

W pracach [H7] i [H8] wykazano, że procesy fotokatalityczne na katalizatorach magnetytowych mogą być wykorzystywane do wstępnego podczyszczania ścieków zawierających halogenopochodne arylove. Wstępna degradacja TBBPA pozytywnie wpływa na aktywność oddechową osadu czynnego. Zastosowanie magnetytu w procesie wstępnego oczyszczania fotokatalitycznego ma następujące zalety: niski koszt katalizatora, szerokie spektrum absorpcji promieniowania (możliwość wykorzystania promieniowania słonecznego), nie obciążający środowiska. Jak pokazano w pracy [H8] zastosowanie wyłącznie procesu fotokatalizy jako metody oczyszczania ścieków nie jest wystarczające. Fotokataliza powinna być stosowana w połączeniu z tradycyjnym procesem biologicznym jako etap wstępny.

Otrzymane przeze mnie wyniki mogą być podstawą opracowania nowych technologii usuwania TZO będących:

- Ekologicznymi – stosowanie materiałów fotokatalitycznych przyjaznych środowisku,
- Tanimi – nie wymagające stosowania wysokich nakładów energetycznych, nie generujące śladu węglowego,
- Efektywnymi – wysoka wydajność degradacji halogenopochodnych

4.3.3.7 BIBLIOGRAFIA

- [1] Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. *Chem. Rev.* **2014**, 114, 9919–9986
- [2] O’Shea K.E., Dionysiou D.D. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, 3, 15, 2112–2113
- [3] Schneider M., Bláha L. *Environ Sci Eur* **2020**, 32, 94
- [4] Vellanki B.P., Batchelor B., Abdel-Wahab A. *Environ Eng Sci.* 2013, 30(5), 264-271
- [5] Capodaglio A.G. *Applied Sciences* **2020**, 10(13), 4549
- [6] Saravanan A., Deivayanai V.C., Senthil Kumar P., Rangasamy G., Hemavathy R.V., Harshana T., Gayathri N., Alagumalai K. *Chemosphere* **2022**, 308, 136524
- [7] <https://www.xylem.com/en-uk/making-waves/water-utilities-news/xylem-water-utility-dunea-first-sequential-advanced-oxidation-process-aop-drinking-water-bromide/>, informacja z dnia 22.03.2023
- [8] Wardman, P. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1989, 18, 1637-1755
- [9] Grabowska E., Remita H., Zaleska A. *Physicochem. Probl. Miner. Process* 2010, 45, 29-38.
- [10] Nair R. V., Gummaluri V. S., Matham M. V., Vijayan C. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2022**, 55, 313003
- [11] Gnilitsky, I.; Orazi, L.; Derrien, T.J.-Y.; Bulgakova, N.M.; Mocek, T. Patent of Czech Republic No. PV 2016-424, 27 June **2018**
- [12] Tsihidis, G.D.; Fotakis, C.; Stratakis, E. *Phys. Rev. B* **2015**, 92, 041405
- [13] Garcell, E.M.; Lam, B.; Guo, C. *Appl. Phys. A* **2018**, 124, 405
- [14] Huang, T.; Lu, J.; Zhang, X.; Xiao, R.; Yang, W.; Wu, Q. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 2089
- [15] Banus M. D., Reed T. B., Strauss A. J., *Phys. Rev. B*, **1972**, 5, 2775-2784
- [16] Dhumal, S.Y.; Daulton, T.L.; Jiang, J.; Khomami, B.; Biswas, P. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, 86, 145–151
- [17] Scherrer, P.; Bestimmung der Grosse und der Inneren Struktur von Kolloidteilchen Mittels Rontgenstrahlen. Nachrichten von Der Gesellschaft Der Wissenschaften. Gottingen. Math. Klasse **1918**, 2, 98–100.
- [18] Langford, J.I.; Wilson, A.J.C. *J. Appl. Crystallogr.* **1978**, 11, 102–113.
- [19] Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 6814–6817.
- [20] Urbach, F. *Phys. Rev.* **1953**, 92, 1324–1324.
- [21] Khashan, M.; El-Naggar, A. *Opt. Commun.* **2000**, 174, 445–453.
- [22] Kabekkodu, S. PDF-4+ 2015 (Database); International Centre for Diffraction Data: Newtown Square, PA, USA, 2015
- [23] Crystallography Open Database. Available online: <http://www.crystallography.net/cod/> (accessed on 5 September 2021)
- [24] C. D. Quilty, L. M. Housel, D. C. Bock, M. R. Dunkin, L. Wang, D. M. Lutz, A. Abraham, A. M. Bruck, E. S. Takeuchi, K. J. Takeuchi, A. C. Marschilok, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2, 7635-7646
- [25] E. O. Ortiz-Quiles and C. R. Cabrera Jr. *FlatChem* **2017**, 2, 1-7.
- [26] Z. Wu, D. Wang, A. Sun *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 182-187
- [27] Ganta D, Sinha S, Haasch RT *Surf. Sci. Spectra* **2014**, 21, 19
- [28] A.M. Stacy, D.T. Hodul *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, 46, 405–409;
- [29] B.C. Windom, W.G. Sawyer, and D.W. Hahn, *Tribol. Lett.* **2011**, 42, 301–310
- [30] C. Backes, R. J. Smith, N. McEvoy, N. C. Berner, D. McCloskey, H. C. Nerl, A. O’Neill, P. J. King, T. Higgins, D. Hanlon, N. Scheuschner, J. Maultzsch, L. Houben, G. S. Duesberg, J. F. Donegan, V. Nicolosi, J. N. Coleman *Nature Comm.* **2013**, 5, 4576;
- [31] C. L. C. Rodriguez, P. A. R. Munoz, K. Z. Donato, L. Seixas, R. K. Donato, G. J. M. Fechine *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22, 1457-1465
- [32] J.-H. Fan, P. Gao, A.-M. Zhang, B.-R. Zhu, H.-L. Zeng, X.-D. Cui, R. He, Q.-M. Zhang *J. Appl. Phys.* **2014**, 115, 053527
- [33] a) Kundig, W.; Hargrove, R. S. *Solid State Commun.* **1969**, 7,223-227; b) Zhang, Z.; Satpathy S. *Phys. Rev. B* **1969**, 44, 13319-13331.
- [34] Cornell R.M., Schwertmann U. Wiley-VCH: New York 2003
- [35] Górski Ch. University of Iowa 2009, PhD thesis, <http://ir.uiowa.edu/etd/365> assessed on 1.12.2019
- [36] Schwaminger, S.P., Fraga-García, P., Selbach, F., Hein F. G., Fus E. C., Surya R., Roth H.-C., Blank-Shim S., Wagner F.E., Heissler S., Berensmeier S. *Adsorption* **2017**, 23, 281–292.
- [37] Olga N. Shebanova, Peter Lazor, *J. Solid State Chem.* **2003**, 174 (2), 424-430.

- [38] Rajeev Gupta, Sood A. K., Metcalf P., Honig J. M. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 104430.
- [39] Hunter R.J., Zeta potential in colloid science: Principles and Applications, Elsevier Ltd. 1981, ISBN 987-0-12-361961-7.
- [40] Shen, Xiantao. Molecularly Imprinted Photocatalysts. In: Molecularly Imprinted Catalysts. Eds.: Li S., Cao S., Piletsky S.A., Turner A.P.F., Elsevier 2016, pp. 211–228. ISBN 9780128013014.
- [41] Stumm, W. Chemistry of the Solid–Water Interface: Processes at the Mineral–Water and Particle–Water Interface in Natural Systems; John Wiley & Son Inc.: Hoboken, NJ, USA, 1992; ISBN 978-0-471-57672-3
- [42] Niu, Y.; Xing, M.; Tian, B.; Zhang, J. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, 115-116, 253–260.
- [43] Siva, S.; Sudharsan, S.; Kannan, R.S. *RSC Adv.* **2015**, 5, 79665–79678.
- [44] J. O. Tabares, I. M. Ortega, J. L. Reyes Bahena, A. A. Sanchez Lopez, D. Valdez Perez, A. Lopez-Valdivieso *Proceedings of the 2006 China-Mexico Workshop on Minerals Particle Technol.*, San Luis Potosi, Mexico **2006**, 115-124.
- [45] D.W. Fuerstenau, S. Chander, *Transactions SME* **1972**, 255, 62-69.
- [46] Hou L., Liang Q., Wang F., *RSC Adv.* **2020**, 10, 2378-2388.
- [47] Gutz, I.G.R. pH Calculation and Acid-Base Titration Curves—Freeware for Data Analysis and Simulation. Available online: http://www.iq.usp.br/gutz/Curtpot_.html (accessed on 6 April 2020)
- [48] Bourikas, K.; Vakros, J.; Kordulis, C.; Lycourghiotis, A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9441–9451.
- [49] Costentin, C.; Robert, M.; Saveant, J.M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16051-16057.
- [50] Wang, Y.; Zhu, Q.; Wei, Y.; Gong, Y.; Chen, C.; Song, W.; Zhao, J. *Appl. Catal. B* **2018**, 231, 262-268.
- [51] Tombacz E. *Periodica Polytechnica, Chem. Eng.*, **2009**, 53/2, 77-86.
- [52] Lawless D., Serpone N., Meisel D. *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 5166-5170.
- [53] Babuponnusami, A., Muthukumar, K. *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, 2, 557–572.
- [54] M. Sánchez-Polo, J. López-Peñalver, G. Prados-Joya, M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla *Water Res.* **2009**, 43, 4028-4036.
- [55] Gong-Jun Yang, Xi-Long Qu, Ai-Ping Zhu, Cheng-Yin Wang, Qi-Shu Qu, Xiao-Ya Hu *J. Electroanal. Chem.* **2007**, 604, 48-56.
- [56] Carpenter J.H. *Limnology and Oceanography* **1966**, 11 264-277.
- [57] Luger P., Birger D., Benecke L., Sterzel H. *Z. Naturforsch.* **2018**, 73(2) 99-108.
- [58] Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1988, **17** 513-886.
- [59] White A.F., M.L. Peterson, M.F. Hochella. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, 58, 1859–1875.
- [60] Buehler, R.E., Staehelin, J., and Hoigné, J. *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 2560–2564; Staehelin, J., and Hoigné J. *Environ. Sci. Technol.*, **1982**, 16, 676–681; Staehelin, J., and Hoigné, J. *Environ. Sci. Technol.* **1985**, 19, 1206–1213.
- [61] Nemes, A., Fábrián, I., and Gordon, G. *Ozone Sci. Eng.* **2000**, 22, 287–304; Nemes, A., Fábrián, I., and Gordon, G. *Inorg. React. Mech.* **2000**, 2, 327–341; Tomiyasu H., Fukutomi H., Gordon G. *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2962-2966.
- [62] Chelkowska, K., Grasso, D., Fábrián, I., and Gordon, G. *Ozone Sci. Eng.* **1992**, 14, 33–49.
- [63] Jolivet J.-P., Chenac C., Tronc E., *Chem. Commun.* **2004**, 481-487.
- [64] a) Wang Y., Wei Y., Song W., Zhao J. *ChemCatChem* 2019, 11, 258–268; b) Mohamed H. H., Bahnemann D. W. *Appl. Catal. B: Environm.* **2012**, 128, 91-104.
- [65] Domingo A., Angeli C., Graaf C., Robert V. *J. Comput. Chem.* **2015**, 36, 861–869
- [66] Loddo, V.; Roda G.C.; Parrino, F. Kinetic Aspects of Heterogeneous Catalytic Versus Photocatalytic Reactions In *Heterogeneous Photocatalysis*, Marci, G., Palmisano, L., Eds.; Elsevier: 2019.
- [67] Wang, Y.; Zhu, Q.; Wei, Y.; Gong, Y.; Chen, C.; Song, W.; Zhao, J. *Appl. Catal. B* **2018**, 231, 262-268.
- [68] Franks F. Water: A comprehensive treatise. Vol. 3: Aqueous solutions of simple electrolytes. Plenum Press, New York 1973.
- [69] Sarina, S.; Jaatinen, E.; Xiao, Q.; Huang, Y. M.; Christopher, P.; Zhao, J. C.; Zhu, H. Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8, 2526-2534.
- [70] Kossay A., Fakhri Z. *J. Duhok Univ.* **2012**, 15, 25-36.
- [71] EN ISO 8192 Water quality – Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge for carbonaceous and ammonium oxidation (ISO 8192:2007)
- [72] Garcia-Ochoa F., Gomeza E., Santosa V.E., Merchuk J.C. *Biochem. Eng. J.* **2010**, 49, 289–307.
- [73] Hussain F., Yu H.-W., Chon K., Lee Y.-G., Eom H., Chae K.-J., Oh S.-E., *J. Environ. Managm.* **2021**, 277, 111467.
- [74] Piechna P., Żubrowska-Sudoł M. *J. Ecol. Eng.* **2017**, 18, 145–151

- [75] Strade E., Kalnina D. *Environm. Climate Technol.* **2019**, 23, 52-63.
- [76] Oller I., Malato S., Sanchez-Perez J.A. *Science of the Total Env.* **2011**, 409, 4141-4166
- [77] Ko, J., Woo, H., Copp, B. J., Kim, S. and Kim. *Water Sci. Technol.* **2002**, 45(4-5), 143-150
- [78] Le Bonté, S., Potier, O. and Pons, M.-N. *Environmetrics* **2005**, 16, 589-601.
- [79] Eriksson, J., Rahm, S., Green, N., Bergman, A., Jakobsson, E. *Chemosphere* **2004**, 54, 177-126.
- [80] Bao, Y., Niu, J. *Chemosphere* **2015**, 134, 550-556.
- [81] Huang, Q., and Weber, W.J. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39, 6029-6036.
- [82] Lin, K., Liu, W., Gan, J. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 3860-3864.
- [83] Wang, C., Zhu, L., Song, C., Shan, G., Chen, P. *Appl. Catal. B* **2011**, 105, 229-236.

5. INFORMACJA O WYKAZYWANIU SIĘ ISTOTNĄ AKTYWNOŚCIĄ NAUKOWĄ ALBO ARTYSTYCZNĄ REALIZOWANĄ W WIĘCEJ NIŻ JEDNEJ UCZELNI, INSTYTUCJI NAUKOWEJ LUB INSTYTUCJI KULTURY, W SZCZEGÓLNOŚCI ZAGRANICZNEJ.

Swoją drogę naukową rozpoczęłam jako uczestnik dziennych studiów doktoranckich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. Realizowałam tam pracę badawczą wspieraną grantem promotorskim nr 1107/T09/2005/28 przydzielony przez MNiI.

Wynikiem tej pracy były publikacje naukowe:

1. J. Kisała, Z. Ciunik, K. Drabent, T. Ruman, S. Wołowiec, The X-ray crystallographic structures, spectral and magnetic properties of nickel(II), copper(II) and cobalt(II) complexes with tetra(3-iso-propylpyrazol-1-yl)borate, *Polyhedron*, 22 (2003), pp. 1645-1652
2. J. Kisała, A. Białońska, Z. Ciunik, S. Kurek, S. Wołowiec, Complexes of heteroscorpionate trispyrazolylborate ligands. Part XIII: Molybdenum complexes of hydrobis(5-methyl-3-phenylpyrazolyl)(3-methyl-5-phenylpyrazolyl)borate, hydrotris(3-(2-thienyl)-5-methylpyrazolyl)borate and tetranuclear molybdenum(V) complex of hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate, *Polyhedron*, 25 (2006), pp 3222-3230

oraz rozprawa doktorska pod tytułem:

Synteza i właściwości katalityczne jonów metali przejściowych z ligandami typu tripod.

Odbyłam dwa staże naukowe (19-30.09.2011 i 17-28.09.2012) w Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych, Instytutu Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie (w zespole prof. K. Bobrowskiego) w zakresie badań wpływu promieniowania jonizującego na degradację trwałych zanieczyszczeń organicznych. Staże te pozwoliły mi na zapoznanie się z wyrafinowaną techniką radiolizy (gamma i impulsowej). Zdobyte w zespole prof. K. Bobrowskiego doświadczenie naukowe pozwoliło mi na lepsze zrozumienie przebiegu generowania i reakcji rodników, co mogłam wykorzystać w swojej pracy dotyczącej fotokatalitycznego rozkładu zanieczyszczeń organicznych.

Publikacje naukowe będące wynikiem współpracy:

- [1] M. Celuch, A. Bojanowska-Czajka, K. Kulisa, J. Kisała, K. Kosno, D. Pogocki, Preliminary studies on radiation degradation of aqueous solution of linuron, W: Institute of Nuclear Chemistry and Technology ANNUAL REPORT 2011, 01/2012
- [2] Kosno K., Janik I., Kisała J., Mirkowski J., Pogocki D., The role of pH in the mechanism of OH radical induced oxidation of nicotine. *Israel J. Chem.*, 54, 302-315 (2014). IF = 2,607

- [3] K. Skotnicki, M. Celuch, A. Masłowska, J. Kisała, D. Pogocki, K. Bobrowski, Badanie wpływu obecności tlenku cyrkonu oraz tlenków metali wchodzących w skład stopu cyrkonowego na wydajność wodoru cząsteczkowego w obecności typowych zanieczyszczeń w chłodziwie (wodzie) reaktora, W: Analiza procesów generacji wodoru w reaktorze jądrowym w trakcie normalnej eksploatacji i w sytuacjach awaryjnych z propozycjami działań na rzecz podniesienia poziomu bezpieczeństwa jądrowego, 2015, ISBN 9788393393558
- [4] Trojanowicz M., Bartosiewicz I., Bojanowska-Czajka A., Kulisa K., Szreder T., Bobrowski K., Nichipor H., Garcia-Reyes J.F., Nałęcz-Jawecki G., Męczyńska-Wielgosz S., Kisała J. Application of Ionizing Radiation in Decomposition of Perfluorooctanoate (PFOA) in Waters. Chem. Eng. J., 2019; 357, 698-714. doi:10.1016/J.CEJ.2018.09.065 IF = 8,355
- [5] Szreder T., Kisała J., Bojanowska-Czajka A., Kasperkowiak M., Pogocki D., Bobrowski K., Trojanowicz M., High Energy radiation – Induced cooperative reductive/oxidative mechanism of perfluorooctanoate anion (PFOA) decomposition in aqueous solution, Chemosphere, 2022, 295, 133920, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133920 IF = 7,086

Przedstawiona powyżej aktywność spełnia wymagania zawarte w art.219 ust.1 pkt 3 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2020 r. poz 85 z późn. zm.).

6. INFORMACJA O OSIĄGNIĘCIACH DYDAKTYCZNYCH, ORGANIZACYJNYCH ORAZ POPULARYZUJĄCYCH NAUKĘ LUB SZTUKE.

Osiągnięcia dydaktyczne

Prowadziłam zajęcia laboratoryjne oraz audytoryjne dla studentów Politechniki Rzeszowskiej na kierunkach Technologia Chemiczna, Biotechnologia oraz Uniwersytetu Rzeszowskiego na kierunkach: Biologia, Rolnictwo, Ochrona Środowiska, Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, Lekarskim z zakresu chemii ogólnej, chemii nieorganicznej, chemii analitycznej, chemii organicznej, analizy instrumentalnej.

Dotychczas prowadziłam zajęcia z następujących przedmiotów:

- Chemia ogólna (laboratorium, ćwiczenia rachunkowe, kierunek Biotechnologia, Wydział Chemiczny, PRz)
- Materiałoznawstwo i ochrona przed korozją (laboratorium, kierunek Technologia Chemiczna, Wydział Chemiczny, PRz)
- Chemia Ogólna i Analityczna (wykład i laboratorium, kierunek Biologia, Wydział Biologiczno-Rolniczy, UR),
- Chemia (laboratorium, kierunek Ochrona Środowiska, Wydział Biologiczno-Rolniczy, UR),
- Współczesne Technologie w Ochronie Środowiska (laboratorium, kierunek Ochrona środowiska, Wydział Biologiczno-Rolniczy, UR)

- Chemia Organiczna (laboratorium, Kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, Wydział Biologiczno-Rolniczy, UR),
- Analiza Instrumentalna/Metody Pomiaru Jakości Żywności (wykład i laboratorium, Kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, Wydział Biologiczno-Rolniczy, UR)
- Biochemia z elementami chemii (laboratorium, kierunek Lekarski, Wydział Medyczny, zajęcia prowadzone na Wydziale Biologiczno-Rolniczym, UR)
- Chemia fizyczna (laboratorium, wykład, kierunek Biologia, Instytut Biologii i Biotechnologii, UR)
- Chemia Organiczna (laboratorium, kierunek Biologia, Instytut Biologii i Biotechnologii, UR)

Byłam promotorem **16 prac inżynierskich** oraz **7 prac magisterskich**.

Prace inżynierskie:

- 1 Estera Mazurkiewicz, „Oznaczanie wybranych parametrów fizykochemicznych w maślanec”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2016
- 2 Justyna Kałwik, „Oznaczanie wybranych parametrów jogurtów naturalnych”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2016
- 3 Patrycja Nycz, „Korelacja odmiany miodu z wybranymi parametrami fizykochemicznymi”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2016
- 4 Małgorzata Hamala, „Otrzymywanie mikrokapsułkowanego aromatu cytrynowego”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2016
- 5 Małgorzata Szałaj, „Zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej do szacowania zawartości składników prozdrowotnych olejów roślinnych na przykładzie witaminy A”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2015
- 6 Kamila Szewczyk, Zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej do szacowania składników prozdrowotnych w oleju na przykładzie witaminy E”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2015
- 7 Barbara Orzechowska, „Wartość odżywcza kaszy gryczanej uprawianej na terenie Polski południowo-wschodniej, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2014
- 8 Agata Uchman, „Wartość odżywcza prosa i kaszy jaglanej uprawianych na terenie Polski południowo-wschodniej”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2014
- 9 Lucyna Pelc, „Badanie parametrów fizykochemicznych soków z granatu otrzymany przez wyciskanie owocu”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2014
- 10 Sylwia Grzebieniak, „Jakość handlowo dostępnych przypraw orientalnych na przykładzie kurkumy”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2013
- 11 Małgorzata Fryc, „Jakość wody przeznaczonej do spożycia z ujęcia wody w Cmolasie”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2013
- 12 Artur Olesiejuk, „Wpływ pH na potencjał oksydacyjny ekstraktów morwy górskiej (*Morus Bombycis*), kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2012

- 13 Tomasz Podkul, „Porównanie aktywności antyoksydacyjnej ekstraktów bazylii pospolitej (*Ocimum Basiliscum* L) otrzymanych na drodze maceracji i sonikacji”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2012
- 14 Małgorzata Żuk, „Opracowanie metody rozdziału antocyjanów zawartych w owocach morwy *Morus Bombycis*”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2012
- 15 Paulina Kumięga, „Wpływ jonów chromu (III) i (VI) na kiełkowanie i wzrost rzeżuchy (*Lepidium sativum*), kierunek Rolnictwo, 2010
- 16 Michał Baran, „Opracowanie metody oznaczania pestycydów w wodzie oraz porowatym materiale sypkim”, kierunek Rolnictwo, 2010

Prace magisterskie:

- 1 Jerzy Piskadło, „Ocena toksyczności wody oczyszczanej z zanieczyszczeń organicznych metodami pogłębionego utleniania (AOPs) względem organizmu wodnego *Artemia salina*”, kierunek Ochrona Środowiska, 2016
- 2 Lucyna Pelc, „Pozyskiwanie substancji biologicznie czynnych wykorzystywanych jako suplementy diety na przykładzie izolacji cytyzyny z nasion *Laburnum anagyroides*”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2015
- 3 Barbara Orzechowska, „Walidacja metody oznaczania cytyzyny techniką HPLC, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2015
- 4 Agnieszka Masłowska, „Biosynteza, charakterystyka i testy aktywności katalitycznej nanocząstek ZrO₂”, kierunek Ochrona Środowiska, 2014
- 5 Anna Nobis, „Badanie aktywności naparów wrotyczu pospolitego (*Tanacetum Vulgare* L), kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2014
- 6 Marta Matusz-Bubelska, „Pomiary jakości miodu z zastosowaniem wybranych metod fizykochemicznych”, kierunek Technologia Żywności i Żywnienie Człowieka, 2014

Jestem współautorem podręczników akademickich:

- Małgorzata Dżugan, Joanna Kisała, Anna Pasternakiewicz, Chemia dla kierunków przyrodniczych. Cz. 1, Chemia ogólna i analityczna / red. nauk. Maria Droba, Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, 2013, ISBN 978-83-7338-846-8
- Joanna Kisała, Dariusz Pogocki, Podstawy instrumentalnych metod analitycznych dla studentów kierunków przyrodniczych, Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, 2015, ISBN 978-83-7996-136-8

Brałam czynny udział w działalności Studenckich Kół Naukowych:

- Koło Naukowe Technologów Żywności „Ferment”, opiekun sekcji „Chemii żywności” Studenckiego Koła Naukowego „Ferment” do września 2010, Wydział Biologiczno-Rolniczy, UR
- Opiekun Studenckiego Koła Naukowego Analityków w latach 2013-2015, Wydział Biologiczno-Rolniczy, UR

Działalność ta zaowocowała artykułami naukowymi oraz wystąpieniami konferencyjnymi przygotowanymi przez studentów:

- [1] T. Michalik, T. Rusin, J. Kisała, Nowe trendy w metodach usuwania mykotoksyn z produktów żywnościowych i pasz, W: Materiały Jubileuszowej V Ogólnopolskiej Młodzieżowej Konferencji Naukowej "Młodzi naukowcy - praktyce rolniczej" nt.

- "Nauki rolnicze w rzeczywistości społeczno-gospodarczej współczesnych obszarów wiejskich", Rzeszów, 21-23 kwietnia 2009 / [oprac. red. materiałów konf. Marta Pisarek, Dawid Polar, Marta Gargała] ; Uniwersytet Rzeszowski 2009, 62-64
- [2] M. Horbacz, K. Gawron, J. Kalisz, J. Kisała, Przegląd metod oznaczania zawartości witaminy C, W: Materiały Jubileuszowej V Ogólnopolskiej Młodzieżowej Konferencji Naukowej "Młodzi naukowcy - praktyce rolniczej" nt. "Nauki rolnicze w rzeczywistości społeczno-gospodarczej współczesnych obszarów wiejskich", Rzeszów, 21-23 kwietnia 2009 / [oprac. red. materiałów konf. Marta Pisarek, Dawid Polar, Marta Gargała] ; Uniwersytet Rzeszowski 2009 s. 91-94
- [3] Edyta Chronowska, Anna Klimaszewska, Joanna Kisała, Oznaczanie zawartości kofeiny w kawie rozpuszczalnej, mielonej i ziarnistej, W: Nowoczesne systemy w technologii żywności i zarządzaniu środowiskiem : VI. Ogólnopolska Młodzieżowa Konferencja Naukowa "Młodzi naukowcy - w praktyce rolniczej" : materiały konferencyjne : Rzeszów-Iwonicz, 20-22 kwietnia 2010 / [red. materiałów konf. Joanna Kisała, Małgorzata Dżugan]. Rzeszów, Uniwersytet Rzeszowski: 2010, s. 15-18
- [4] Monika Gabor, Małgorzata Żuk, Joanna Kisała, Analiza ilościowa barwników antocyjanowych metodą spektroskopową UV – Vis w sokach z czarnej porzeczki, W: Nowoczesne systemy w technologii żywności i zarządzaniu środowiskiem : VI. Ogólnopolska Młodzieżowa Konferencja Naukowa "Młodzi naukowcy - w praktyce rolniczej" : materiały konferencyjne : Rzeszów-Iwonicz, 20-22 kwietnia 2010 / [red. materiałów konf. Joanna Kisała, Małgorzata Dżugan]. Rzeszów, Uniwersytet Rzeszowski: 2010, s. 19-22
- [5] Anna Zachara, Joanna Kisała, Oznaczanie zawartości kofeiny w herbacie, W: Nowoczesne systemy w technologii żywności i zarządzaniu środowiskiem : VI. Ogólnopolska Młodzieżowa Konferencja Naukowa "Młodzi naukowcy - w praktyce rolniczej" : materiały konferencyjne : Rzeszów-Iwonicz, 20-22 kwietnia 2010 / [red. materiałów konf. Joanna Kisała, Małgorzata Dżugan]. Rzeszów, Uniwersytet Rzeszowski: 2010, s. 75-78
- [6] J. Mac, K. Hęćlik, J. Kisała, Nanocząstki - charakterystyka i zastosowanie, Acta Carpathica 7, Drohobycz : Wydawnictwo Uniwersytetu Pedagogicznego. Wydział Biologiczny, 2013, S. 115-120, ISBN: 978-83-7667-162-8 ; 978-966-384-302-5
- [7] R. Pieniążek, A. Masłowska, J. Kisała, M. Bilek, Wpływ małej retencji tworzonej przez człowieka na ekosystemy podgórskie i górskie, Acta Carpathica 7, Drohobycz: Wydawnictwo Uniwersytetu Pedagogicznego. Wydział Biologiczny, 2013, S. 69-74, ISBN: 978-83-7667-162-8 ; 978-966-384-302-5
- a. Wystąpienia studentów na konferencjach:
- [8] V Ogólnopolska Konferencja Naukowa "Młodzi naukowcy -- praktyce rolniczej" - Nauki Rolnicze w rzeczywistości społeczno-gospodarczej współczesnych obszarów wiejskich, Rzeszów 21-23 kwiecień 2009, opiekun prac studenckich
- [9] III Studencka Konferencja Kół Naukowych pt ."Suplementy diety w profilaktyce zdrowia", Iwonicz 23-25 październik 2009, opiekun prac studenckich
- [10] VI Ogólnopolska Młodzieżowa Konferencja Naukowa „Młodzi naukowcy - praktyce rolniczej” „Nowoczesne systemy w technologii żywności i zarządzaniu środowiskiem”, Rzeszów-Iwonicz, 20-22.04.2010, praca w Komitecie organizacyjnym – redakcja materiałów konferencyjnych, opiekun prac studenckich.

Nagrody:

- Otrzymałam list pochwalny od Prorektora ds. Studenckich i Kształcenia Uniwersytetu Rzeszowskiego prof. UR dr hab. Wojciecha Walata za zaangażowanie dydaktyczne i opracowanie serii skryptów - 10.04.2013 rok.

Popularyzacja nauki:

- Przygotowałam wykład internetowy: Rozkład ładunku na cząsteczce (Mulliken, Chelp) na przykładzie kationu allilowego – www.molnet.eu (19.09.2014)
- Udział w Pikniku Nauki „Eksploracje”, Rzeszów 21.05.2022
- Udział w Pikniku Nauki „Eksploracje”, Rzeszów 21.05.2023

7. OPRÓCZ KWESTII WYMIENIONYCH W PKT. 1-6, WNIOSKODAWCA MOŻE PODAĆ INNE INFORMACJE, WAŻNE Z JEGO PUNKTU WIDZENIA, DOTYCZĄCE JEGO KARIERY ZAWODOWEJ.

7.1 Pozostałe publikacje

W czasopismach międzynarodowych:

- [1] J. Kisała, Z. Ciunik, K. Drabent, T.Ruman, S. Wołowiec, The X-ray crystallographic structures, spectral and magnetic properties of nickel(II), copper(II) and cobalt(II) complexes with tetra(3-iso-propylpyrazol-1-yl)borate, *Polyhedron*, 22 (2003), pp. 1645-1652 IF = 2,067
- [2] D. Benito-Garagorri, E. Becker, J. Wiedermann, W. Lackner, M. Pollak, K. Mereiter, J. Kisała, K. Kirchner: "Achiral and Chiral Transition Metal Complexes with Modularly Designed Tridentate PNP Pincer-Type Ligands Based on N-Heterocyclic Diamines"; *Organometallics*, 25 (2006), pp. 1900 - 1913. IF = 4,051
- [3] J. Kisała, A. Białońska, Z. Ciunik, S. Kurek, S. Wołowiec, Complexes of heteroscorpionate trispyrazolylborate ligands. Part XIII: Molybdenum complexes of hydrobis(5-methyl-3-phenylpyrazolyl)(3-methyl-5-phenylpyrazolyl)borate, hydrotris(3-(2-thienyl)-5-methylpyrazolyl)borate and tetranuclear molybdenum(V) complex of hydrotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borate, *Polyhedron*, 25 (2006), pp 3222-3230 IF = 2,067
- [4] K. Długopolska, J. Kisała, M. Danilczuk, D. Pogocki, T. Ruman, The Analysis of Hyperfine Shifts of Monoligand High-spin Cobalt(II) Pyrazolylborate Complexes, *Applied Magnetic Resonance*, 2010, Vol. 38, pp 321-335 IF = 0,835
- [5] J. Kisała, T. Ruman, Pincer complexes based on phosphinoaminopyridines: synthesis, structural characterization and catalytic applications, *Current Organic Chemistry*. - 2011, Vol. 15, Iss. 19, s. 3486-3502 IF = 2,193
- [6] Kosno K., Janik I., Kisała J., Mirkowski J., Pogocki D., The role of pH in the mechanism of OH radical induced oxidation of nicotine. *Israel J. Chem.*, 54, 302-315 (2014). IF = 2,607
- [7] J. Kisała, K.I. Heçlik, A. Masłowska, M. Celuch, D. Pogocki, . Natural Environments for Nanoparticles Synthesis of Metal, Metal Oxides, Core-Shell and Bimetallic Systems. *Studies on Natural Products Chemistry*. 52, 1-67 (2017). (book chapter)
- [8] Kisała J, Heçlik KI, Pogocki K, Pogocki D. Essentials and Perspectives of Computational Modelling Assistance for CNS-oriented Nanoparticle-based Drug

- Delivery Systems. *Curr. Med. Chem.*, 2018;25; 5894-5913. doi:10.2174/0929867325666180517095742 IF = 3,469
- [9] Zachanowicz E, Pięłowski J, Grzymajło M, Poźniak B, Tikhomirov M, Pierunek N, Śniadecki Z, Idzikowski B, Marycz K, Marędzia M, Kisała J, Hęclic K, Pązik R. Efficient synthesis of PMMA@Co_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ organic-inorganic hybrids containing hyamine 1622 – Physicochemical properties, cytotoxic assessment and antimicrobial activity. *Mater Sci Eng C*. 2018; 90. doi:10.1016/j.msec.2018.04.038 IF = 5,08
- [10] Emilia Zachanowicz, Jacek Pięłowski, Aleksander Zięcina, Krzysztof Rogacki, Błażej Poźniak, Marta Tikhomirov, Monika Marędzia M, Krzysztof Marycz, Joanna Kisała, Kinga Hęclic, Robert Pązik. Polyrhodanine cobalt ferrite (PRHD@CoFe₂O₄) hybrid nanomaterials - synthesis, structural, magnetic, cytotoxic and antibacterial properties. *Mater Chem Phys*. May 2018. doi:10.1016/j.matchemphys.2018.05.015 IF = 2,21
- [11] Marek Trojanowicz, Iwona Bartosiewicz, Anna Bojanowska-Czajka, Krzysztof Kulisa, Tomasz Szreder, Krzysztof Bobrowski, Henrietta Nichipor, Juan F.Garcia-Reyes, Grzegorz Nałęcz-Jawecki, Sylwia Męczyńska-Wielgosz, Joanna Kisała. Application of Ionizing Radiation in Decomposition of Perfluorooctanoate (PFOA) in Waters. *Chem. Eng. J.*, 2019; 357, 698-714. doi:10.1016/J.CEJ.2018.09.065 IF = 8,355
- [12] Bednarska, S., Dabrowa, A., Kisała, J., Kasprzyk, I., Antioxidant properties and resveratrol content of Polish Regent wines from Podkarpacie region,; 2019; *Czech Journal of Food Sciences* 37(4), pp. 252-259 IF = 0,846
- [13] D. Pogocki, J. Kisała, J. Cebulski, Depression as is Seen by Molecular Spectroscopy. Phospholipid-Protein Balance in Affective Disorders and Dementia, *Current Molecular Medicine*, 20 (6), 500-504 (2020): DOI : 10.2174/1566524020666191219102746 IF = 2,196
- [14] J. Kisała, A. Tomaszewska, D. Pogocki, 4,4'-Isopropylidenebis(2,6-dibromophenol) Photocatalytic Dehalogenation on Nano- and Micro- Particles Fe₃O₄ surface, *Journal of Photocatalysis*, 1 (1), 61-66 (2020), doi: 10.2174/2665976X01999200607181110 IF = 0
- [15] Durak, R.; Depciuch, J.; Kapusta, I.; Kisała, J.; Durak, T. Changes in Chemical Composition and Accumulation of Cryoprotectants as the Adaptation of Anholocyclic Aphid *Cinara tujafilina* to Overwintering. *Int. J. Mol. Sci.* 2021, 22, 511. <https://doi.org/10.3390/ijms22020511> IF = 6,208
- [16] Kisała J., Gnilitzkyi I., Cieniek B., Krzemiński P., Marchewka M., Barylyak A., Bobitski Y., Synthesis of micro-spikes and herringbones structures by femtosecond laser pulses on a titanium plate – a new material for water organic pollutants degradation. *Materials*. 2021, 14(19), 5556. <https://doi.org/10.3390/ma14195556> IF = 3,748
- [17] Kisała J., Goclon J., Pogocki D., Reductive Dehalogenation – Challenges of Perfluorinated Organics, *Journal of Photocatalysis*, 2021, 2(4), e171121197994, doi: 10.2174/2665976X02666211117115318 IF = 0
- [18] Kisała J., Photoredox systems in catalysis, *European Photochemistry Association Newsletter*, no. 100, Paris 2021, ISSN 1011-4246 IF = 0
- [19] Szreder T., Kisała J., Bojanowska-Czajka A., Kasperkowiak M., Pogocki D., Bobrowski K., Trojanowicz M., High Energy radiation – Induced cooperative reductive/oxidative mechanism of perfluorooctanoate anion (PFOA) decomposition in aqueous solution, *Chemosphere*, 2022, 295, 133920, doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133920 IF = 7,086

[20] Goclon J., Bankiewicz B., Pogocki D., Kolek P., Kisała J.B., Winkler K., Structural modification and band gap engineering of carbon nano-onions via sulphur doping: Theoretical DFT study, *Applied Surface Science*, 2023, 613, 156046, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.156046
IF = 7,392

Inne:

1. M. Kluz, D. Grabek-Lejko, M. Dżugan, A. Pasternakiewicz, J. Kisała, I. Kapusta, T. Mrozek, Analiza właściwości cydrów wyprodukowanych naturalnym sposobem, In: Risk factors of food chain [elektronický zdroj]: proceeding book of X-th international scientific conference, September 13th-14th 2010, Nitra: Slovak Agricultural University, 2010, ISBN 978-80-552-0436-9, S. 167-171
2. M. Dżugan, J. Kisała, Application of the Photochem® system in agricultural investigations, W :Nowoczesne metody analizy surowców rolniczych / red. Grzegorz Bartosz, Czesław Puchalski, Rzeszów, S. 193-203, Uniwersytet Rzeszowski, 2011, ISBN 978-83-933173-4-9
3. K. Hęclik, M. Balawejder, J. Kisała, W. Mazurkiewicz, D. Pogocki, Betulina i jej pochodne – tri terpeny pochodzenia naturalnego o różnorodnej aktywności farmakologicznej, W :Nowoczesne metody analizy surowców rolniczych / red. Grzegorz Bartosz, Czesław Puchalski, Rzeszów, S. 523-533, Uniwersytet Rzeszowski, 2011, ISBN 978-83-933173-4-9
4. M. Celuch, A. Bojanowska-Czajka, K. Kulisa, J. Kisała, K. Kosno, D. Pogocki, Preliminary studies on radiation degradation of aqueous solution of linuron, W: Institute of Nuclear Chemistry and Technology ANNUAL REPORT 2011, 01/2012
5. Piotr Antos, Radosław Józefczyk, Joanna Kisała, Maciej Balawejder, Remediation of imidacloprid contaminated soil - comparison of two different reactors for the ozone treatment, W :Xenobiotics : soil, food and human health interactions / ed. Anna Pasternakiewicz, Robert Stawarz, Bożena Wite, ISBN: 978-83-7338-785-0, 2012
6. J. Kisała, P. Kumięga, M. Balawejder, K. Hęclik, M. Celuch, K. Kosno, D. Pogocki, Linuron contaminated water detoxification by ozonolysis and Fenton reaction, W :Xenobiotics : soil, food and human health interactions / ed. Anna Pasternakiewicz, Robert Stawarz, Bożena Wite, ISBN: 978-83-7338-785-0, 2012
7. J. Kisała, M. Dżugan, Paulina Kumięga, Kinga Hęclik, The effects of chromium (III, VI) ions on the growth and development of garden cress (*Lepidium sativum* L.), W :Xenobiotics : environmental exposure, toxicity and physiological response / Małgorzata Dżugan, Grzegorz Formicki (eds.), Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, 2012, str.86-98
8. J. Mac, K. Hęclik, J. Kisała, Nanocząstki - charakterystyka i zastosowanie, *Acta Carpathica* 7, Drohobycz : Wydawnictwo Uniwersytetu Pedagogicznego. Wydział Biologiczny, 2013, S. 115-120, ISBN: 978-83-7667-162-8 ; 978-966-384-302-5
9. R. Pieniążek, A. Masłowska, J. Kisała, M. Bilek, Wpływ małej retencji tworzonej przez człowieka na ekosystemy podgórskie i górskie, *Acta Carpathica* 7, Drohobycz : Wydawnictwo Uniwersytetu Pedagogicznego. Wydział Biologiczny, 2013, S. 69-74, ISBN: 978-83-7667-162-8 ; 978-966-384-302-5

10. M. Dżugan, M. Wesołowska, C. Puchalski, G. Zaguła, M. Czernicka, J. Kisała, M. Kaczmarek, Rola interakcji międzypierwiastkowych w ograniczaniu biodostępności metali ciężkich w łańcuchu pokarmowym człowieka, Rzeszów : Wydawnictwo Uniwersytetu Rzeszowskiego, 2015, ISBN 978-83-7996-234-1
11. K. Skotnicki, M. Celuch, A. Masłowska, J. Kisała, D. Pogocki, K. Bobrowski, Badanie wpływu obecności tlenku cyrkonu oraz tlenków metali wchodzących w skład stopu cyrkonowego na wydajność wodoru cząsteczkowego w obecności typowych zanieczyszczeń w chłodziwie (wodzie) reaktora, W: Analiza procesów generacji wodoru w reaktorze jądrowym w trakcie normalnej eksploatacji i w sytuacjach awaryjnych z propozycjami działań na rzecz podniesienia poziomu bezpieczeństwa jądrowego, 2015, ISBN 9788393393558
12. Dżugan, M., Kisała, J., Wesołowska, M. (2016). Zawartość składników bioaktywnych w soku z owoców granatu (*Punica granatum*) w zależności od metody wytwarzania [The content of bioactive components in juice from pomegranate fruit (*Punica granatum*) in relation to the production method]. In: A. Duda-Chodak, D. Najgebauer-Lejko, I. Drożdż, T. Tarko (Eds.), Rola procesów technologicznych w kształtowaniu jakości żywności (pp. 143–153). Kraków: Oddz. Małop. Pol. Tow. Techn. Żywn. [in Polish].
13. Agnieszka Szyszkowska, Karol Hęćlik, Joanna Kisała, Jolanta Hłowska, Małgorzata Mościpan, Bartłomiej Bereska, Iwona Zarzyka, Opracowanie warunków syntezy poliuretanów z pierścieniami imidazochinazolinowymi, *Przetwórstwo Tworzyw*, 1, 2017, 64-72

7.2 Staże naukowe

Odbyłam staże naukowe w następujących instytucjach:

- [S-1] 1-31.10.2005 - Technische Universität Wien, Fakultät für Technische Chemie, Institut für Angewandte Synthesechemie, w ramach COMODEC, 5 PR – III program tematyczny, kontrakt numer G1MA-CT-2002-04057
- [S-2] 10-14.05.2010 – wizyta studyjna, Wydział Biotechnologii i Żywności, Słowacki Uniwersytet Rolniczy w Nitrze
- [S-3] 19-30.09.2011 - Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych, Centrum Radiobiologii i Dozymetrii Biologicznej
- [S-4] 17-28.09.2012 - Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych, staż naukowy krótki finansowany z projektu UR - nowoczesność i przyszłość regionu
- [S-5] 22.11.-03.12.2021 – Scientific Internship at Lviv Polytechnic National University Lviv, Ukraine
- [S-6] 25-29.04.2022 - Faculty of Applied Chemistry and Material Sciences, University “POLITEHNICA” of Bucharest ERASMUS+ program Staff Mobility for Training, Bucharest, Romania

Od roku 2012 stale współpracuję naukowo z zespołem prof. Krzysztofa Bobrowskiego z Centrum Badań i Technologii Radiacyjnych, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie

7.3 Szkolenia

Stale podnoszę swoje kwalifikacje zawodowe przez udział w szkoleniach:

1. Szkolenie "Techniki chromatograficzne w ocenie jakości żywności", Kraków, 8-9 maja 2008, Małopolskie Centrum Monitoringu i Atestacji Żywności
2. Szkolenie w zakresie obsługi i użytkowania analizatora antyoksydantów PHOTOCHEM, Rzeszów 10.09.2009
3. Szkolenie w zakresie obsługi i użytkowania spektrometru w podczerwieni Nicolet iS10, Rzeszów 07.10.2009
4. Szkolenie „Podstawy chromatografii”, Rzeszów 3-4.12.2011 Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
5. Szkolenie „Wykorzystanie programu STATISTICA do opracowania wyników eksperymentu”, Rzeszów 28-29.09.2013, Wydział Chemiczny, Politechnika Rzeszowska
6. Szkolenie świadomościowe o niepełnosprawności dla kadry uczelni wyższych w ramach projektu współfinansowanego ze środków PFRON, Rzeszów 2.12.2014
7. Seminarium "Patent na sukces", organizowane przez Urząd patentowy RP i UCTT UR, Uniwersytet Rzeszowski, 20 marca 2018
8. Szkolenie Wydawnictwa Elsevier na temat baz Scopus i Mendeley, 10.05.2018, Uniwersytet Rzeszowski
9. Szkolenie z obsługi Zintegrowanego systemu usług dla nauki (ZSUN) dla pracowników jednostek naukowych i szkół wyższych z województwa podkarpackiego, 12.06.2018 r., Rzeszów
10. Szkolenie pn. "Kompetencje dydaktyczne i informatyczne kadry Uniwersytetu Rzeszowskiego w zakresie kształcenia na odległość, 30 h, "Jednolity Program Zintegrowany Uniwersytetu Rzeszowskiego - droga do wysokiej jakości kształcenia", 2019
11. Warsztaty "GROWING PAINS współpracy nauka-biznes", 10.01.2020, Podkarpackie Centrum Innowacji
12. Szkolenie "Zastosowania statystyki w planowaniu i analizie wyników badań empirycznych oraz wspomaganie analizy statystycznej w programie Statistica", 5 h, 5 marca 2020, Uniwersytet Rzeszowski
13. Szkolenie z zakresu Dydaktyki Szkoły Wyższej z TIK - uczestnik "Jednolity Program Zintegrowany Uniwersytetu Rzeszowskiego - droga do wysokiej jakości kształcenia", 2020
14. Kurs umiejętności zawodowych AutoCAD st. I, II, III; 80 h, 12.12.2020-29.01.2021, Rzeszów
15. Autodesk Certified User: AutoCAD, zdany egzamin międzynarodowy – certyfikowany użytkownik AutoCAD, uzyskane uprawnienia zarejestrowane w firmie Autodesk 29.01.2021
16. Narodowe Centrum Nauki: Szkolenie dla wnioskodawców, 23.03.2021

17. Szkolenie świadomościowe dotyczące problemów osób z niepełnosprawnością dla pracowników Uniwersytetu Rzeszowskiego, 24.10.2022
18. Szkolenie „Zarządzanie prawami autorskimi i prawami pokrewnymi oraz prawami własności intelektualnej”, Uczelniane Centrum Transferu Technologii UR, 9.06.2022
19. Szkolenie „Podstawowe zagadnienia z zakresu Polskich Norm i dokumentów normalizacyjnych”, Polski Komitet Normalizacyjny, 30.06.2022
20. Szkolenie CBA „Korupcja w administracji publicznej”, 23.01.2023
21. Szkolenie CBA „Korupcja w biznesie”, 23.01.2023
22. Szkolenie CBA „Przeciwdziałanie korupcji”, 23.01.2023
23. Szkolenie „Kim jest ekspert NCBR?”, 25.01.2023

7.4 Praca ekspercka

Zostałam zaproszona przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju do zrecenzowania 9 wniosków grantowych i oceny merytorycznej 3 sprawozdań z wykonania projektów w następujących obszarach badawczych:

- Nauki przyrodnicze/Nauki chemiczne/Chemia organiczna
- Nauki inżynieryjne i techniczne/Nanotechnologia/Nanomateriały [produkcja i właściwości]
- Nauki przyrodnicze/Nauki chemiczne/Chemia organiczna; elektrochemia, chemia analityczna
- Nauki inżynieryjne i techniczne/Inne nauki inżynieryjne i technologie/Inne nauki inżynieryjne i technologie
- Nauki inżynieryjne i techniczne/Inżynieria materiałowa/Inne – Inżynieria materiałowa

Współpracuję jako recenzent z czasopismami międzynarodowymi indeksowanymi w bazie JRC. Wykonałam recenzje prac naukowych dla następujących czasopism:

- Applies Sciences (2 artykuły)
- Bioengineering (1 artykuł)
- Catalysts (10 artykułów)
- ChemEngineering (3 artykuły)
- Chemical Engineering & Technology (1 artykuł)
- Energies (2 artykuły)
- Letters in Organic Chemistry (1 artykuł)
- Materials (7 artykułów)
- Photochem (1 artykuł)
- Photonics (1 artykuł)
- Processes (2 artykuły)
- Toxics (5 artykuły)

7.5 Inna działalność:

1. Członek Polskiego Towarzystwa Chemicznego - funkcja: przewodniczący komisji rewizyjnej, kadencja 2022-2024; członek komisji rewizyjnej, kadencja 2017-2021
2. Członek NSZZ Solidarność - funkcja: członek Komisji Zakładowej, kadencja 2018-2023

3. Członek The European Photochemistry Association

8. INFORMACJE NAUKOWOMETRYCZNE

Liczba wszystkich publikacji wg bazy ORCID – 25; SCOPUS 24; WoS 25 (22 z kolekcji Web of Science)

Indeks Hirscha według bazy Web of Science (WoS) -6

Indeks Hirscha według bazy Scopus -7

Index Hirscha wg Research Gate -8

Cytowania wg Web of Science – 254 (wyłączono 5 autocytowań)

Cytowania wg Scopus – 280 (wyłączono 5 autocytowań)

Sumaryczny IF według JCR zgodnie z rokiem opublikowania dane z bazy Expertus UR – 76,681

Sumaryczna liczba punktów MEiN dane z bazy Expertus UR - 1814

.....
(podpis wnioskodawcy)