

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **237297**
(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **425984**

(22) Data zgłoszenia: **19.06.2018**

(51) Int.Cl.

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 21/08 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

C02F 1/32 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania cząstek fotokatalizatora pływającego oraz ich zastosowanie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

02.01.2020 BUP 01/20

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

06.04.2021 WUP 07/21

(73) Uprawniony z patentu:

UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

KRZYSZTOF SZCZUBIAŁKA, Krzywaczka, PL

JOANNA WAŚ-MROZEK, Staniątki, PL

PAWEŁ ŻMUDZKI, Kraków, PL

PL 237297 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania cząstek fotokatalizatora pływającego zawierających dwutlenek tytanu, do fotokatalitycznej degradacji zanieczyszczeń w zbiornikach wodnych naturalnych i sztucznych, zwłaszcza wybranych z grupy obejmującej wszelkie stawy, jeziora, oceany, morza, zbiorniki retencyjne, zbiorniki antropogeniczne, zbiorniki przemysłowe, kolektory ścieków, odстойniki oraz oczyszczalnie ścieków, w szczególności przyszpitalne.

Skażenie zasobów wody pitnej zanieczyszczeniami organicznymi różnego pochodzenia, np. pestycydami, substancjami stosowanymi w przemyśle, barwnikami tkanin, surfaktantami i produktami ropopochodnymi jest coraz większe, zarówno w ujęciu ilościowym jak i jakościowym. Ponadto nawet wody uznawane wcześniej za czyste okazują się zawierać substancje posiadające szkodliwy wpływ dla zdrowia ludzi nawet w bardzo niskich stężeniach (mikrozanieczyszczenia). Świadomość tych faktów motywuje do poszukiwania nowych wydajnych, tanich i bezpiecznych dla środowiska metod oczyszczania wody.

Intensywnie badaną grupą metod oczyszczania wody są metody fotokatalityczne¹. Wśród nich szczególnie atrakcyjne są te, które opierają się na wykorzystaniu energii światła słonecznego², absorbowanego przez nieorganiczne tlenki takie jak półprzewodnikowy dwutlenek tytanu (TiO_2)^{3,4}, barwniki organiczne lub systemy hybrydowe⁵. TiO_2 posiada wiele zalet – jego działanie fotokatalityczne zostało dokładnie zbadane, jest łatwo dostępny, nietoksyczny, stabilny i tani⁶. Prawdopodobnie najprostszą i najskuteczniejszą metodą jego użycia jako fotokatalizatora degradacji zanieczyszczeń wody jest zastosowanie go w postaci wodnej zawiesiny, która może być wytwarzana np. w reakcji hydrolizy siarczynu tytanu w obecności wodnego roztworu amoniaku. Wysoka wydajność fotokatalityczna tej formy TiO_2 wynika z jej dużej powierzchni właściwej i w efekcie szybkiego transferu masy pomiędzy zanieczyszczeniem a powierzchnią TiO_2 ⁷. Jednakże układy fotokatalityczne oparte na zawiesinach TiO_2 posiadają poważne ograniczenia. Szybkość osadzania się na dnie zbiornika agregatów TiO_2 o średnicy 0,2 μm jest bardzo niewielka, zatem aby usunąć TiO_2 z zawiesiny konieczne może być zastosowanie długich czasów sedymentacji, uciążliwego ultrafiltrowania⁸ lub dodanie nieorganicznego koagulantu⁹. Ponadto zawiesina TiO_2 jest mętna, dlatego światło może przez nią przechodzić tylko do niewielkiej głębokości.

Problemy typowe dla zawiesin TiO_2 próbowano rozwiązać osadzając go na podłożu. Jednakże aktywność fotokatalityczna TiO_2 w formie filmu naniesionego na powierzchnię była zwykle niższa w porównaniu z TiO_2 o tej samej masie w formie zawiesiny. Opracowano wiele metod nanoszenia TiO_2 na powierzchnię, np. chemiczne osadzanie z fazy gazowej (*chemical vapor deposition*, CVD)¹⁰, anodyzacja¹¹, synteza płomieniowa¹², metoda zanurzeniowa¹³, metoda powlekania obrotowego¹⁴. Jako podłoża stosowane były rozmaite materiały takie jak stal^{15,16}, szkło^{15,17-19}, kwarc¹⁵, piasek²⁰, glina²¹, zeolity²², silikony¹⁹, tlenek glinu¹⁹, dwutlenek krzemu²³ i aktywowany węgiel^{24,25}.

Atrakcyjnym alternatywnym materiałem mogącym służyć jako podłoże dla TiO_2 są polimery ze względu na ich korzystne właściwości mechaniczne, fizykochemiczne i optyczne, niską cenę i łatwość obróbki. Układy hybrydowe TiO_2 -polimer były jednak dużo rzadziej otrzymywane ze względu na niekompatybilność obu składników. Tymczasem silna adhezja TiO_2 do podłoża jest konieczna by układy takie mogły znaleźć praktyczne zastosowania, ponieważ cząstki fotokatalizatora nie mogą odrywać się od podłoża wskutek oddziaływań pomiędzy nimi i oddziaływań z otaczającą je cieczą. Kolejnym ograniczeniem polimerów jako podłoża dla TiO_2 jest fakt, że metody osadzania TiO_2 często wymagają zastosowania wysokich temperatur poza zakresem stabilności termicznej polimerów, które dodatkowo powodują pękanie i odpryskiwanie warstw amorficznego TiO_2 od podłoża podczas krystalizacji.

Jednym z przykładów materiałów hybrydowych TiO_2 -polimer jest proszek TiO_2 immobilizowany w filmie poli(octanu winylu) osadzonym na ściankach naczynia reakcyjnego¹⁶. Tennakone *et al.* pokryli film polietylenowy (PE) proszkiem TiO_2 , który został następnie wprasowany w podłoże za pomocą żelazka²⁶. Sivlim *et al.* immobilizowali cząstki TiO_2 w warstwie polikaprolaktonu (PCL), biodegradowalnego polimeru metodą odlewania z roztworu²⁷.

Powyższe sposoby otrzymywania hybryd TiO_2 -polimer pozwalają jedynie na ograniczony transfer masy pomiędzy zanieczyszczeniem a powierzchnią cząstek fotokatalizatora otoczonych matrycą polimerową. Dlatego szybkość reakcji chemicznych w takich układach może być ograniczona i niezależna od początkowego stężenia substratu¹⁶. Sivlim *et al.* zastosowali również napylenie zawiesiny TiO_2 w chloroformie na częściowo zestalony płaski film PCL²⁷, jednak taki fotokatalizator nie może zostać rozproszony w wodzie a jego powierzchnia w przeliczeniu na jednostkę jego masy jest dużo mniejsza

niż TiO_2 naniesionego na podłoże o większym stopniu rozdrobnienia. Yang *et al.* zaproponowali inną metodę polegającą na osadzeniu filmów TiO_2 na terpolimerze akrylonitrylu, butadienu i styrenu (ABS) i na polistyrenie (PS) poprzez zanurzenie tych polimerów w nanozolu TiO_2 powstałym wskutek hydrolizy izopropanolanu tytanu²⁸. Ich metoda wymagała jednakże zastosowania związków organicznych, m.in. acetyloacetonu, który został zastosowany w celu zwiększenia adhezji pomiędzy filmem TiO_2 a polimerem, zapobieżenia agregacji nanocząstek TiO_2 i zwiększenia przepuszczalności światła²⁸. Awitor *et al.* pokryli filmy poli(tereftalanu etylenu) (PET) warstwą TiO_2 stosując metodę rozpylania magnetronowego²⁹, jednakże stwierdzili, że PET może ulegać fotodegradacji katalizowanej przez TiO_2 . Aby jej zapobiec pomiędzy warstwą TiO_2 a powierzchnią polimeru wprowadzona została ochronna warstwa tlenku glinu. Inne doniesienia związane z polimerami pokrytymi TiO_2 dotyczą poliwęglanu (PC) i poli(metakrylanu metylu) (PMMA) (autoklawowanie w 90–140°C)³⁰, PC (rozpylanie magnetronowe)³¹, polialkoholu winylowego (hydroliza ortotytanianu tetra-*n*-butylu w obecności wodorotlenku tetrabutylamonowego pod wpływem naświetlania mikrofalami)³² i poliimidu (nanoszenie cienkich warstw atomowych wspomagane plazmą)³³.

Decydującym czynnikiem w kontekście wydajności fotokatalitycznej TiO_2 w warunkach środowiskowych, występującego zarówno w postaci zawiesiny jak i osadzonego na podłożu, jest dostęp światła. Może on być zmaksymalizowany poprzez osadzenie TiO_2 na podłożu o dużym stopniu rozdrobnienia zdolnym do unoszenia się na powierzchni wody. W ten sposób można zapewnić dostęp światła do powierzchni fotokatalizatora, zmaksymalizować jego pole powierzchni, zoptymalizować transfer masy pomiędzy zanieczyszczeniem a powierzchnią fotokatalizatora, a jednocześnie ułatwić usunięcie i powtórne użycie fotokatalizatora³⁴.

Wybór nieorganicznych materiałów pływających na powierzchni wody, które mogą być zastosowane jako podłoże, jest dość ograniczony. Typowymi przykładami takich podłoży są ekspandowany perlit^{35,36}, ekspandowany wermikulit³⁷, ekspandowany grafit³⁸ i cenosfery zawarte w lotnych pyłach^{39,40}. Na przykład ekspandowany perlit (EP) został pokryty TiO_2 poprzez hydrolizę izopropanolanu tytanu i zastosowany jako pływający fotokatalizator wielokrotnego użycia do degradacji fenolu jako modelowego zanieczyszczenia wody⁴¹ i sulfametoksazolu jako modelowego zanieczyszczenia pochodzenia farmaceutycznego⁴². Jednak podczas otrzymywania takich fotokatalizatorów konieczne jest zastosowanie środków organicznych, np. rozpuszczalników, które jako niekorzystna pozostałość mogą być wprowadzane do oczyszczanego zbiornika wodnego. Jest to niezmiernie niekorzystne w przypadku, gdy fotokatalizator ma służyć do oczyszczenia zbiornika wodnego.

Komercyjnie dostępnym termicznie ekspandowalnym pływającym podłożem są mikrosfery Expancel®. Mikrosfery te zawierają ciekły węglowodór otoczony gazoszczelną otoczką polimerową otrzymaną z chlorku winylidenu, akrylonitrylu i metakrylonitrylu lub metakrylanu metylu spolimeryzowanych w różnych proporcjach⁴³. W wyniku ogrzania powyżej pewnej krytycznej temperatury (90–240°C) mikrosfery ekspandują tak, że ich objętość może zwiększyć się nawet 60-krotnie⁴⁴. Wzrost temperatury powyżej temperatury maksymalnej ekspansji powoduje zapadanie się mikrosfer. Mikrosfery Expancel® znalazły wiele zastosowań. Są wykorzystywane przy konstrukcji mikropomp^{45,46}, jako czynniki spieniające⁴⁷⁻⁵⁰, do wzmacniania i zwiększania odporności na pęknięcia białego cementu portlandzkiego⁵¹, do otrzymywania nanokompozytowych pian zawierających wielościennie nanorurki węglowe⁵², do zmniejszania gęstości tworzyw sztucznych⁵³, a niedawno zostały wykorzystane jako składnik izolujących termicznie pokryw dachowych⁵⁴. Biomedyczne zastosowania mikrosfer Expancel® obejmują materiały do konstrukcji protez szczękowo-twarzowych^{55,56}, ścian pęcherza moczowego⁵⁷ i do dostarczania leków do tkanki nerwowej^{44,58}.

Dokument patentowy EP2234583B1 ujawnia kompozycję zawierającą dyspersję cząstek w kosmetycznie lub farmaceutycznie dopuszczalnym nośniku, gdzie każda cząstka zbudowana jest z popękanej powłoki polimerowej pokrytej warstwą nieprzepuszczającą wody, a wewnątrz cząstki znajdują się kryształy ciała stałego takiego jak m.in. tlenek tytanu. Docelowo, jako mikrosfery, w których zostaje uwięziony TiO_2 stosowane są tu mikrosfery Expancel®. Dalsze szczegóły zostały ujawnione w publikacji naukowej *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2011**, *10*, p. 1146 tych samych autorów, gdzie jednym z etapów wytwarzania cząstek z uwięzionym tlenkiem tytanu jest zmieszanie na sucho mikrosfer Expancel® i TiO_2 w odpowiednich proporcjach na skutek czego TiO_2 przykleja się do powierzchni mikrosfery wskutek czego otrzymuje się mikrosfery Expancel® pokryte dwutlenkiem tytanu. Tak wytworzone cząstki poddaje się jednak kolejnym procesom przeprowadzanym w rozpuszczalnikach organicznych aż do uzyskaniażądanego produktu, którym są zasadniczo cząstki z uwięzionym wewnątrz TiO_2 . Fotokatalityczny roz-

kład zanieczyszczeń za ich pomocą byłby jednak utrudniony lub wręcz niemożliwy ze względu na odizolowanie TiO_2 wewnątrz matrycy polimerowej. Proponowanym przez autorów zastosowaniem tych cząstek jest użycie ich jako filtra przeciwsłonecznego w formulacjach kosmetycznych.

Wady powyższych sposobów syntezy fotokatalizatorów wynikają w głównej mierze z konieczności użycia materiałów, które w znaczący sposób ograniczały wybór warunków reakcji mających wpływ na ich właściwości i późniejsze zastosowanie. Wymienione sposoby wymagały zastosowania wysokiej temperatury i/lub drogiej aparatury i/lub odczynników organicznych. Dlatego nie mogą być one stosowane jako „zielone” wielkoskalowe sposoby syntezy hybryd TiO_2 -polimer do zastosowań środowiskowych.

Celem wynalazku jest więc opracowanie optymalnego sposobu syntezy, który pozwalałby na uzyskanie trwałych połączeń hybrydowych polimerowego podłoża, nadającego cząstce zdolność unoszenia się na powierzchni wody, z tlenkiem tytanu wykazującym właściwości fotokatalityczne i która to synteza mogłaby być przeprowadzona w niskiej temperaturze, w środowisku wodnym bez konieczności zastosowania środków organicznych. Połączenia te następnie mogłyby być zastosowane w charakterze fotokatalizatorów.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania cząstek fotokatalizatora pływającego składających się z rdzenia, stanowiącego ekspandowaną mikrosferę polimerową otrzymaną z chlorku winylidenu, akrylonitrylu i metakrylonitrylu lub metakrylanu metylu, zawierającą w środku ciekły węglowódór, otoczonego powłoką z dwutlenku tytanu, polegający na osadzaniu dwutlenku tytanu na powierzchni mikrosfery polimerowej, charakteryzujący się tym, że osadzanie dwutlenku tytanu na mikrosferze odbywa się w roztworze wodnym poprzez reakcję hydrolizy TiOSO_4 w obecności amoniaku.

Korzystnie sposób otrzymywania cząstek charakteryzuje się tym, że mikrosfery polimerowe są termoekspandowalne. Termoekspandowalnymi mikrosferami korzystnie są handlowo dostępne mikrosfery Expancel®.

Korzystnie sposób otrzymywania cząstek obejmuje następujące etapy:

- a) wprowadzenie ekspandowanych mikrosfer do wody,
- b) wprowadzenie TiOSO_4 do wodnej zawiesiny mikrosfer,
- c) ogrzewanie powstałej mieszaniny do temperatury w zakresie $70\text{--}100^\circ\text{C}$ przez $0,5\text{--}4$ h,
- d) wkraplanie amoniaku do mieszaniny do uzyskania $\text{pH} = 7$,
- e) schłodzenie do temperatury otoczenia,
- f) wyodrębnienie cząstek poprzez zebranie ich z powierzchni wody,
- g) suszenie cząstek.

Korzystnie dwutlenek tytanu osadzony na mikrosferach polimerowym ma strukturę atanazu.

Korzystnie mikrosfery poddaje się ekspandowaniu przed osadzeniem na nich dwutlenku tytanu. Ekspandowanie korzystnie prowadzi się poprzez poddanie mikrosfer działaniu temperatury w zakresie $90\text{--}240^\circ\text{C}$ przez $1\text{--}15$ min.

Korzystnie sposób charakteryzuje się tym, że TiOSO_4 dodaje się w etapie b) tak aby uzyskać stężenie w zakresie $0,025\text{--}0,1$ mg/ml. Cząstki otrzymane sposobem według wynalazku korzystnie są suszone w suszarce próżniowej w zakresie temperatur $50\text{--}60^\circ\text{C}$ przez $12\text{--}24$ h.

Przedmiotem wynalazku jest również zastosowanie cząstek otrzymanych sposobem opisanym powyżej jako fotokatalizatorów pływających do degradacji zanieczyszczeń organicznych pochodzenia naturalnego i syntetycznych w zbiornikach wodnych. Korzystnie dla zastosowania cząstek wprowadza się je do zbiorników wodnych.

Korzystnie zbiorniki wodne obejmują zanieczyszczone naturalne i sztuczne zbiorniki wodne wybrane z grupy obejmującej wszelkie stawy, jeziora, oceany, morza, zbiorniki retencyjne, zbiorniki antropogeniczne, zbiorniki przemysłowe, kolektory ścieków, odstożniki oraz oczyszczalnie ścieków, w szczególności przyszpitalne.

Zastosowanie korzystnie charakteryzuje się tym, że cząstki pod wpływem naświetlania światłem ultrafioletowym, w szczególności słonecznym, powodują fotokatalityczną degradację zanieczyszczeń. Zanieczyszczeniami korzystnie są związki wybrane z grupy obejmującej fenol, cefalotynę, amoksycylinę, sulfametoksazol i ibuprofen.

Sposób wytwarzania cząstek według wynalazku obejmuje reakcję hydrolizy siarczanu tytanu (TiOSO_4) w środowisku wodnym z dodatkiem amoniaku.

Jako materiał wyjściowy zostały użyte komercyjnie dostępne nieekspandowane suche (DU) mikrosfery Expancel® obejmujące, ale nieograniczająco, mikrosfery wybrane spośród 031DU40, 920DU40

i 980DU120. Wybrane mikrosfery dostępne handlowo charakteryzowały się różnymi temperaturami ekspansji; mikrosfery 031DU40 charakteryzują się najniższą temperaturą ekspansji spośród komercyjnie dostępnych. Przed przeprowadzeniem sposobu według wynalazku mikrosfery zostały ekspandowane według specyfikacji podanej przez producenta. Na przykład 10 gramów mikrosfer Expancel® 031DU40, 920DU40 lub 980DU120 umieszczono w 400 ml zlewkach i ekspandowano w piecu nagrzanym wcześniej do temperatury odpowiednio 90°C, 125°C i 175°C przez 15 min, po czym tak przygotowane mikrosfery zostały pokryte TiO_2 w reakcji hydrolizy TiOSO_4 . Ekspandowanie prowadzi do zmniejszenia gęstości mikrosfer w wyniku wielokrotnego zwiększenia ich objętości (nawet 60-krotnego) po przekroczeniu krytycznej temperatury. Zwiększenie objętości mikrosfer jest z kolei skutkiem zwiększenia ciśnienia niskocząsteczkowego węglowodoru wypełniającego mikrosfery wywołanego wzrostem temperatury i jego rozprężania się.

Do realizacji wynalazku można zastosować dowolne mikrosfery typu Expancel® dostępne na rynku, które mają możliwość ekspandowania pod wpływem temperatury. Wybór mikrosfer dostępnych handlowo umożliwia znawcy w dziedzinie dopasowanie konkretnej mikrosfery i jej pływalności po ekspandowaniu do warunków konkretnego zastosowania w wymagającym oczyszczania środowisku wodnym. Pływalność fotokatalizatora zależeć będzie również od ilości dwutlenku tytanu osadzonego na powierzchni cząstki fotokatalizatora według wynalazku. Im wyższe stężenie prekursora TiOSO_4 , tym grubsza powłoka TiO_2 , i dłuższy czas, przez który cząstki unoszą się na powierzchni wody. Wydajność fotokatalizatora zależy od rodzaju mikrosfer, co zostanie zilustrowane w przykładach poniżej i na Fig. 9. I tak np. dla fotokatalizatora opartego na mikrosferach 031DU40 i 920DU40 efektywność katalityczna była optymalna w przypadku fotodegradacji fenolu dla grubości warstwy TiO_2 powstałej przy osadzeniu z TiOSO_4 o stężeniu pośrednim, ale już w przypadku fotokatalizatora opartego na mikrosferach 980DU120 niespodziewanie najlepiej działał fotokatalizator otrzymany przy zastosowaniu najmniejszego stężenia prekursora (0,025 mg/ml). Z kolei w przypadku fotodegradacji antybiotyku cefalotyny wydajność fotokatalizatorów w zależności od stężenia TiOSO_4 użytego do reakcji była następująca $920\text{-}0\text{Ti} < 920\text{-}2\text{Ti} < 920\text{-}4\text{Ti} \approx 920\text{-}8\text{Ti}$ (opisy skrótów poniżej). Można zatem stwierdzić, że zaletą fotokatalizatora według wynalazku jest możliwość kontrolowania jego pływalności poprzez zastosowanie mikrosfer o różnym stopniu ekspansji i o różnym stopniu pokrycia TiO_2 i dopasowanie jej do rodzaju akwenu lub zbiornika przemysłowego (np. woda słodka/słona) i/lub możliwość kontroli jego efektywności w zależności od stężenia i rodzaju zanieczyszczenia. W zakresie wiedzy znawcy w dziedzinie jest dobranie środków do uzyskania fotokatalizatora o korzystnych właściwościach dostosowanych do konkretnego zastosowania.

Ze względu na wysoką niekompatybilność krystalicznego nieorganicznego związku jakim jest TiO_2 i organicznego amorficznego polimeru, z którego zostały otrzymane wyjściowe mikrosfery, fakt, że trwale pokryły się one warstwą TiO_2 jest zaskakujący, zwłaszcza że synteza została przeprowadzona bez użycia substancji zwiększającej hydrofobowość TiO_2 takiej jak acetyloaceton, który zwiększa adhezję pomiędzy TiO_2 a polimerem²⁹. Hydroliza TiOSO_4 spowodowała utworzenie się drobnokrystalicznego osadu TiO_2 .

Warunki sposobu otrzymywania cząstek według wynalazku zostały odpowiednio zoptymalizowane by uzyskać materiał o wystarczająco silnych właściwościach fotokatalitycznych i żądanym czasie utrzymywania się na powierzchni wody. Czas ten można kontrolować poprzez zastosowanie do syntezy cząstek mikrosfer o odpowiednim stopniu ekspansji (im większy stopień ekspansji mikrosfer, tym dłuższy czas utrzymywania się otrzymanych z nich cząstek na powierzchni wody).

Z aktualnego stanu techniki wynika, iż jest to pierwsze doniesienie dotyczące sposobu otrzymywania cząstek z rdzeniem stanowiącym mikrosferę Expancel® i powłokę stanowiącą dwutlenek tytanu oraz zastosowania ich jako pływających fotokatalizatorów o kontrolowanej pływalności (gęstości). Sposób otrzymywania cząstek według wynalazku należy do metod zielonej chemii i, w przeciwieństwie do sposobów dotychczas znanych, jest przeprowadzany w niskiej temperaturze i w środowisku wodnym. Zaletą sposobu według wynalazku jest to, że dwutlenek tytanu stanowiący powłokę rdzenia cząstki ma strukturę atanazu o wyższej aktywności fotokatalitycznej niż struktura rutylu, co bezpośrednio wynika ze stosowanego sposobu według wynalazku. Kolejną cechą odróżniającą od stanu techniki i stanowiącą zaletę sposobu według wynalazku jest to, że aby otrzymać krystaliczną aktywną fotochemicznie powłokę dwutlenku tytanu osadzoną na rdzeniu w postaci mikrosfer Expancel® sposobem według wynalazku nie jest wymagana kalcynacja w wysokich temperaturach, która powoduje degradację polimeru.

Sposób według wynalazku nie wymaga stosowania rozpuszczalników organicznych co odróżnia ten sposób od znanych ze stanu techniki. Warunki ekspandowania umożliwiają dostosowanie pływalności fotokatalizatora do zastosowań wymagających różnego czasu unoszenia się fotokatalizatora na wodzie i jego zatonięcia po zakończeniu procesu oczyszczania wody bądź przeciwnie, unoszenia się fotokatalizatora na wodzie po jej oczyszczeniu w celu jego późniejszego odzyskania i ponownego użycia lub utylizacji.

Zaletą cząstek fotokatalizatora według wynalazku względem analogicznych cząstek na bazie ekspandowanego perlitu jest możliwość uzyskania dłuższego czasu pływalności.

W sposobie kontrolować można również ilość osadzanej na rdzeń powłoki z TiO_2 celem optymalizacji aktywności fotokatalitycznej.

Zanieczyszczeniami, które mogą być usuwane z wód na zasadzie degradacji z wykorzystaniem fotokatalizatora według wynalazku, są związki organiczne pochodzenia naturalnego lub syntetycznego.

Opis figur

Fig. 1. Produkty degradacji fenolu fotokatalizowanej przez mikrosfery Expancel® pokrywane TiO_2 .

Fig. 2. (A) Fotografia wysuszonych mikrosfer 980-0Ti (niepokrytych TiO_2) i cząstek 980-2Ti (pokrytych TiO_2) (B) oraz zdjęcia SEM mikrosfer 920-0Ti (niepokrytych TiO_2) (C) i cząstek 980-2Ti (pokrytych TiO_2).

Fig. 3. Zdjęcie cząstek 980-2Ti wykonane mikroskopem SEM (po lewej) i odpowiedni obraz mapowania EDS tych cząstek (po prawej).

Fig. 4. Obrazy AFM cząstek 920-0Ti (po lewej) i 920-4Ti (po prawej)

Fig. 5. Mikrosfery 980-0Ti (niepokryte) i cząstki 980-2Ti (pokryte TiO_2) umieszczone w wodzie (A) oraz zależność frakcji unoszącej się na wodzie od czasu dla mikrosfer niepokrytych i cząstek pokrytych TiO_2 (B). Mikrosfery Expancel® były ekspandowane w 90°C przez 15 min.

Fig. 6. Widma UV-Vis natlenionych wodnych roztworów fenolu ($C_{\text{Ph}}=10,6$ mM) naświetlanych w obecności cząstek 980-2Ti (1 mg/ml) lampami o maksimum intensywności emisji przy 350 nm. Inset: zależność odpowiednich wartości względnej absorbancji przy 270 nm od czasu naświetlania.

Fig. 7. Zmiany względnego stężenia fenolu naświetlanego w roztworze wodnym w obecności różnych stężeń cząstek 920-4Ti ($C_0=0,106$ mM, $\lambda_{\text{irr}}=350$ nm).

Fig. 8. Zmiany względnego stężenia fenolu ($C_0=0,106$ mM) naświetlanego naprzemiennie w od-tlenionym i natlenionym roztworze wodnym zawierającym 1,67 mg/ml cząstek 920-4Ti ($\lambda_{\text{irr}}=350$ nm).

Fig. 9. Wartości stałych szybkości reakcji fotodegradacji fenolu otrzymane dla różnych typów mikrosfer Expancel® niepokrywanych i pokrywanych TiO_2 ($C_0=0,106$ mM, $\lambda_{\text{irr}}=350$ nm).

Fig. 10. Zmiany względnego stężenia fenolu ($C_0=0,106$ mM) w wyniku naświetlania pięciu kolejnych roztworów zawierających tę samą próbkę cząstek 920-4Ti ($C_{920-4\text{Ti}}=1,67$ mg/ml).

Fig. 11. Zdjęcie mikrosfer 980DU120 nieekspandowanych ekspandowanych w temperaturze 175°C przez różne okresy czasu. Od lewej: mikrosfery nieekspandowane i ekspandowane przez 5, 10 i 15 min.

Fig. 12. Zależność frakcji mikrosfer unoszącej się na wodzie od czasu dla mikrosfer niepokrytych i pokrytych TiO_2 o różnym stopniu ekspansji.

Fig. 13. Stałe szybkości pseudo-pierwszego rzędu dla fotokatalitycznego rozkładu CEF o stężeniu 0,01 mg/ml w roztworach o różnym pH, w obecności 920-4Ti o stężeniu 3,33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Fig. 14. Chromatogramy HPLC roztworów CEF o stężeniu 0,01 mg/ml i pH = 2; 5,1 i 11, przed i po naświetlaniu w obecności 920-4Ti o stężeniu 3,33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Fig. 15. Proponowany schemat degradacji CEF naświetlanej w obecności cząstek 920-4Ti. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Fig. 16. Stałe szybkości pseudo-pierwszego rzędu dla fotokatalitycznego rozkładu AMX o stężeniu 0,01 mg/ml w roztworach o różnym pH, w obecności cząstek 920-4Ti o stężeniu 3,33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Fig. 17. Chromatogramy HPLC roztworów AMX o stężeniu 0,01 mg/ml i pH = 2; 5,1 i 11, przed i po naświetlaniu w obecności 920-4Ti o stężeniu 3,33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Fig. 18. Proponowany schemat degradacji AMX naświetlanej w obecności 920-4Ti. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Fig. 19. Stałe szybkości pseudo-pierwszego rzędu dla fotokatalitycznego rozkładu SMX o stężeniu 0,01 mg/ml w roztworach o różnym pH, w obecności 980-2Ti o stężeniu 3,33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Fig. 20. Chromatogramy HPLC roztworów SMX o stężeniu 0,01 mg/ml i pH = 2; 5,1 i 11, przed i po naświetlaniu w obecności 980-2Ti o stężeniu 3,33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Fig. 21. Proponowany schemat degradacji SMX naświetlanego w obecności 980-2Ti. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Fig. 22. Stałe szybkości pseudo-pierwszego rzędu dla fotokatalitycznego rozkładu IBU o stężeniu 0,01 mg/ml w roztworach o różnym pH, w obecności 980-2Ti o stężeniu 3,33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Fig. 23. Chromatogramy HPLC roztworów IBU o stężeniu 0,01 mg/ml i pH = 2; 5,1 i 11, przed i po naświetlaniu w obecności 980-2Ti o stężeniu 3,33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Fig. 24. Proponowany schemat degradacji IBU naświetlanego w obecności 980-2Ti. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

Na potrzeby niniejszego opisu otrzymane mikrosfery pokryte TiO_2 zostały oznaczone jako x-yTi, gdzie x oznacza pierwsze trzy cyfry w symbolu nadanego nieekspandowanym mikrosferom przez producenta (np. 031, 92, i 980), natomiast y oznacza liczbę miligramów TiOSO_4 użytego podczas syntezy na jeden gram mikrosfer, tj. 2, 4 i 8 mg. Wyjściowe mikrosfery 031DU40, 920DU40 i 980DU120 zostały analogicznie oznaczone jako 031-0Ti, 920-0Ti, i 980-0Ti.

Przykłady

Wynalazek został zilustrowany przez następujące nieograniczające przykłady wykonania. Do syntezy cząstek według wynalazku wykorzystano komercyjnie dostępne mikrosfery Expancel® – 031DU40, 920DU40, i 980DU120 dostępne z AkzoNobel. Zastosowane odczynniki zostały zakupione w Sigma-Aldrich. Pomiary SEM i AFM zostały wykonane z użyciem odpowiednio mikroskopu Hitachi S-4700 i mikroskopu Dimension Icon AFM (Bruker, Santa Barbara, CA). Naświetlania w celu zbadania aktywności fotokatalitycznej przeprowadzono w fotoreaktorze Rayonet z zastosowaniem 8 lamp o mocy 8 W każda, emitujących promieniowanie UV o maksimum intensywności przy długości fali 350 nm. Analizę UPLC-MS/MS produktów fotodegradacji przeprowadzono z użyciem chromatografu Waters ACQUITY® UPLC® (Waters Corporation, Milford, MA, USA) sprzężonego ze spektrometrem Waters TQD. Zastosowano jonizację przez elektrorozpylanie (ESI). Rozdziały chromatograficzne przeprowadzono z użyciem kolumny Acquity UPLC BEH (bridged ethyl hybrid) C8 column, 2,1 x 100 mm, o rozmiarach ziarna 1,7 μm wyposażonej w prekolumnę Acquity UPLC BEH C18 VanGuard; o rozmiarach ziarna 2,1 x 5 mm, 1,7 μm . Temperatura kolumny wynosiła 40°C z gradientem od 95% do 0% eluenta A przez 10 min przy przepływie 0,3 mL min⁻¹. Eluent A: woda/kwas mrówkowy (0,1%, v/v); eluent B: acetonitryl/kwas mrówkowy (0,1%, v/v).

Przykład 1

Synteza mikrosfer Expancel® pokrytych TiO_2 .

Ekspandowanie

Przed syntezą mikrosfery 031DU40, 920DU40, i 980DU120 (oznaczenia producenta) zostały całkowicie ekspandowane w temperaturach odpowiednio 90°C, 125°C i 175°C, przez 15 min.

Osadzanie TiO_2

5 g próbkę mikrosfer danego typu zawieszono w 150 ml wody w zlewce o objętości 2 L mieszając mieszadłem magnetycznym. Do mieszanej dyspersji mikrosfer dodano 400 ml wodnego roztworu TiOSO_4 o stężeniu 0,1 mg/ml i ogrzewano w 80°C przez 1 h. Następnie wkraplano 5% roztwór amoniaku aż do uzyskania pH=7, po czym zawiesinę mieszano jeszcze przez 1 h. Po ochłodzeniu zebrano pływające cząstki, kilkakrotnie przemyto wodą i wysuszono w 60°C przez 12 h. Fig. 2A ilustruje wysuszone cząstki 980-0Ti (niepokryte TiO_2) i 980-2Ti (pokryte TiO_2).

Otrzymane cząstki zobrazowano z użyciem mikroskopii SEM i AFM. Obrazowanie za pomocą mikroskopii SEM wykazało, że hydroliza TiOSO_4 pozwoliła na pokrycie powierzchni mikrosfer TiO_2 , który jest widoczny jako białe plamy na większych mikrosferach, podczas gdy na mniejszych tworzy warstwę o jednolitej grubości (Fig. 2 B, C).

Obecność spękań w warstwie TiO_2 otaczającej mikrosferę na Fig. 2C można wytłumaczyć rozszerzaniem się pokrytych mikrosfer umieszczonych w wysokiej próżni komory mikroskopu SEM. Analiza mikrosfer za pomocą mikroskopu SEM wyposażonego w detektor EDS potwierdziła obecność TiO_2 na

ich powierzchni (Fig. 3). TiO_2 pokrywa powierzchnię mikrosfer dość jednorodną warstwą, jednakże występują dość znaczne różnice w pokryciu mikrosfer o różnych rozmiarach. Mniejsze mikrosfery są pokryte grubsza warstwą TiO_2 . Obrazy otrzymane techniką AFM wykazały większą chropowatość mikrosfer pokrywanych w porównaniu z mikrosferami niepokrywanymi potwierdzając skuteczność metody ich syntezy (Fig. 4).

P r z y k ł a d 2

Degradacja fenolu fotokatalizowana przez mikrosfery Expancel® pokryte TiO_2 .

100 ml wodnego roztworu fenolu o stężeniu 1,0 mg/ml (10,6 mM) nasycono tlenem przez przepuszczanie gazowego tlenu przez roztwór przez 30 min a następnie naświetlano przez 24 h w obecności cząstek fotokatalizatora według wynalazku. Naświetlania przeprowadzono w fotoreaktorze Rayonet stosując 8 lamp o mocy 8 W każda emitujących promieniowanie UV o maksimum intensywności przy długości fali 350 nm. Roztwór był natleniany również podczas naświetlania. Próbkę o objętości 1,5 ml pobierano co 20 min przez pierwsze 2 h naświetlania, następnie co 1 h przez następne 6 godzin, a ostatnią próbkę pobrano po 24 h naświetlania. Mikrosfery odseparowano poprzez odwirowanie, a produkty degradacji fenolu zidentyfikowano za pomocą techniki UPLC-MS/MS. Przeprowadzono analogiczne eksperymenty kontrolne bez użycia mikrosfer oraz stosując mikrosfery niepokrywane TiO_2 . W celu określenia stałych szybkości degradacji fenolu 50 mg mikrosfer pokrytych TiO_2 dodano do 30 ml roztworu fenolu o stężeniu 0,01 mg/ml (0,106 mM) i naświetlano przez 2 h. Próbkę 0,5 ml pobierano co 10 min, odwirowywano i analizowano stężenie fenolu za pomocą techniki HPLC. W celu przeprowadzenia naświetlania w nieobecności tlenu przez roztwory przepuszczano argon przez 30 min przed naświetlaniem i podczas naświetlania.

Analiza roztworów naświetlanych w nieobecności mikrosfer oraz w obecności mikrosfer niepokrywanych TiO_2 nie wykazała zmian w stężeniu fenolu, natomiast widma UV-Vis roztworów fenolu naświetlanych w obecności mikrosfer Expancel® pokrytych TiO_2 wykazały spadek intensywności pasma absorpcyjnego fenolu świadczący o jego degradacji (Fig. 6). Jakościowo takie same zmiany zaobserwowano dla wszystkich trzech rodzajów mikrosfer Expancel® pokrytych TiO_2 (tj. 031-xTi, 920-xTi i 980-xTi, gdzie x=2, 4 i 8).

Wzrost stężenia mikrosfer Expancel® pokrytych TiO_2 zawieszonych w naświetlanym roztworze fenolu powodował wzrost szybkości reakcji fotodegradacji, potwierdzając fotokatalityczne działanie mikrosfer Expancel® pokrytych TiO_2 (Fig. 7). Wykazano, że naświetlanie roztworu fenolu o stężeniu 0,106 mM zawierającego 3,33 mg/ml cząstek 920-4Ti spowodowało prawie całkowitą degradację fenolu w ciągu 2 h w zastosowanych warunkach eksperymentalnych. Jakościowo analogiczne wyniki (tj. coraz szybsza degradacja fenolu w zawiesinach zawierających rosnące stężenia cząstek) otrzymano dla pozostałych dwóch typów mikrosfer Expancel® pokrywanych TiO_2 (tj. 031-xTi i 980-xTi).

Analiza UPLC-MS/MS produktów fotodegradacji fenolu w obecności cząstek 920-xTi i 980-xTi wykazała, że po 10 h naświetlania głównymi produktami były *p*-benzochinon, dihydroksybenzeny i kwas 5-hydroksy-2-butenowy. Postulowany przebieg reakcji fotodegradacji fenolu przedstawia Fig. 1. Jednocześnie wykazano, że fenol naświetlany w odtlenionym roztworze w obecności mikrosfer Expancel® pokrytych TiO_2 nie ulega fotodegradacji, co wskazuje, że fotodegradacja fenolu katalizowana przez mikrosfery Expancel® ma charakter utleniania (Fig. 8).

P r z y k ł a d 3.

Względna aktywność fotochemiczna mikrosfer Expancel® pokrywanych TiO_2 .

Wykazano, że kinetyka degradacji fenolu fotokatalizowana przez mikrosfery pokrywane TiO_2 zachodzi zgodnie z równaniem kinetycznym pseudo-pierwszego rzędu:

$$\ln \frac{c_0}{c} = k_r t$$

Zastosowanie tego równania pozwoliło na obliczenie wartości stałej szybkości reakcji fotodegradacji fenolu dla wszystkich rodzajów otrzymanych cząstek i porównanie ich aktywności fotokatalitycznej.

Wykazano, że aktywność fotokatalityczna cząstek nie rośnie monotonicznie w miarę wzrostu stężenia TiOSO_4 stosowanego podczas syntezy danego typu cząstek, a zatem w miarę wzrostu masy TiO_2 pokrywającego mikrosfery i powstałego w wyniku hydrolizy TiOSO_4 , lecz niespodziewanie jest największa dla cząstek fotokatalizatorów otrzymanych poprzez zastosowanie pośredniego stężenia tego prekursora w przypadku cząstek 031-xTi i 920-xTi, tj. 4 mg TiOSO_4 na 1 gram niepokrytych mikrosfer (odpowiednio 031-0Ti i 02-0Ti) (Fig. 9). W przypadku mikrosfer 980-xTi największą aktywność fotokatalityczną względem fenolu niespodziewanie wykazują cząstki otrzymane przez hydrolizę TiOS_4 o stężeniu

2 mg na 1 gram niepokrytych mikrosfer 980-0Ti, tj. najmniejszym spośród zastosowanych stężeń. Największą aktywność fotokatalityczną spośród badanych układów wykazywały cząstki 920-4Ti.

P r z y k ł a d 4

Pływalność cząstek fotokatalizatora.

Ważnym parametrem mikrosfer Expancel® pokrywanych TiO_2 z punktu widzenia ich zastosowania w warunkach środowiskowych jest ich zdolność do unoszenia się na powierzchni wody, gdzie intensywność światła słonecznego jest maksymalna, a w związku z tym wydajność reakcji fotochemicznych jest najwyższa. Wykazano, że mikrosfery poddane ekspandowaniu w 90°C przez 15 min a następnie pokryte warstwą TiO_2 nadal zdolne są do unoszenia się na powierzchni wody (**Fig. 5A**). Pewna frakcja mikrosfer tonie jeszcze przed pokryciem ich warstwą TiO_2 , natomiast mikrosfery pokryte TiO_2 , które unoszą się na powierzchni wody, zaczyna stopniowo tonąć. Wyznaczono zależność ułamka wagowego mikrosfer niepokrytych i cząstek pokrytych TiO_2 unoszących się na powierzchni wody od czasu (**Fig. 5B**). 50 mg próbki cząstek fotokatalizatora i niepokrytych mikrosfer zawieszono w 15 ml wody. Co drugi dzień próbki były wytrząsane przez 6 h, a na następny dzień zbierano pływającą frakcję materiału za pomocą szpatułki, umieszczano w małej zlewce, suszono w piecu w 60°C przez 6 h, ważono i zawracano do zawiesiny. Większość (co najmniej 75% wagowo) mikrosfer Expancel® zarówno pokrywanych jak i niepokrywanych TiO_2 utrzymywała się na powierzchni wody przez co najmniej 20 dni. Najmniejszą pływalność wykazywały mikrosfery 980-0Ti, których pływająca frakcja malała w przybliżeniu liniowo do 79% początkowej wielkości po 20 dniach. Najlepszą pływalność wykazywały cząstki 980-2Ti, które praktycznie nie tonały przez pierwsze 14 dni a dopiero później ich pływająca frakcja zaczyna stopniowo tonąć. Warstwa TiO_2 pokrywająca mikrosfery wydłuża czas ich unoszenia się na wodzie, mimo że zwiększa ciężar właściwy mikrosfer. Ponieważ stopień ekspansji mikrosfer Expancel® zależy od temperatury ekspansji i czasu ekspansji, gęstość pokrywanych mikrosfer może być kontrolowana, co pozwala na otrzymanie cząstek o kontrolowanym czasie unoszenia się na wodzie.

P r z y k ł a d 5

Stabilność mikrosfer Expancel® pokrywanych TiO_2 .

Stabilność mikrosfer Expancel® pokrywanych TiO_2 zbadano naświetlając pięć kolejnych roztworów fenolu zawierających tę samą próbkę cząstek 920-4Ti (**Fig. 10**). Wykazano, że fotodegradacja fenolu we wszystkich roztworach zachodzi z tą samą szybkością, zatem aktywność fotokatalityczna mikrosfer Expancel® pokrywanych TiO_2 nie uległa zmianie w trakcie pięciu cykli naświetlań. Mikrosfery są więc odporne na naświetlanie, mieszanie roztworu i nie ulegają uszkodzeniu podczas przenoszenia.

P r z y k ł a d 6

Zależność właściwości fotokatalitycznych mikrosfer Expancel® pokrywanych TiO_2 od stopnia ich ekspansji.

Odważono trzy razy po 5 g mikrosfer 980DU120 i ekspandowano je w temperaturze 175°C przez 5, 10 i 15 min (**Fig. 11**). Otrzymane mikrosfery oznaczono kolejno 980-0Ti-5, 980-0Ti-10 oraz 980-0Ti-15 (mikrosfery 980-0Ti-15 są zatem identyczne z mikrosferami oznaczonymi wcześniej jako 980-0Ti). Po ochłodzeniu rozproszono je w 150 ml wody dejonizowanej na mieszadle magnetycznym w zlewkach po 1 L. Do ciągle mieszanych mieszanin dodano kroplami po 400 ml wodnego roztworu TiOSO_4 o stężeniu 0,05 mg/ml, następnie ogrzano je do 80°C i wciąż mieszając pozostawiono na godzinę. Po tym czasie dodawano kroplami roztwór NH_3 o stężeniu 5% aż do osiągnięcia $\text{pH}=7$ i nadal mieszano przez godzinę. Po ochłodzeniu otrzymanych zawiesin, zebrano frakcje pływające, które przepłukano kilkakrotnie wodą dejonizowaną i wysuszono w temperaturze 333 K przez 12 h. Tak otrzymane materiały oznaczono jako 980-2Ti-5, 980-2Ti-10 oraz 980-2Ti-15 (cząstki 980-2Ti-15 są zatem identyczne z cząstkami oznaczonymi wcześniej jako 980-2T).

Fotoaktywność otrzymanych mikrosfer pokrywanych TiO_2 zbadano naświetlając roztwór fenolu w ich obecności promieniowaniem o długości fali 350 nm. W tym celu odważono po 50 mg każdego z fotokatalizatorów i umieszczono je w zlewkach kwarcowych z 30 ml roztworu fenolu o stężeniu 0,01 mg/ml, który natleniano przez 30 min przed naświetlaniem i w trakcie jego trwania. Czas naświetlania wynosił 2 h. Co 20 min pobierano 2 ml roztworu, odwirowywano i mierzono absorbancję metodą spektroskopii UV-Vis.

Stwierdzono, że fotokatalizatory otrzymane z mikrosfer o różnym stopniu ekspansji wykazują bardzo zbliżone właściwości fotokatalityczne. Odpowiednie stałe szybkości reakcji rozkładu fenolu przedstawia **Tabela 1**.

T a b e l a 1. Stałe szybkości reakcji fotodegradacji fenolu z udziałem poszczególnych fotokatalizatorów

Material	980-2Ti-5	980-2Ti-10	980-2Ti-15
Stała szybkości rozkładu fenolu k (min^{-1})	$6,41 \cdot 10^{-3}$	$6,57 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-3}$

Przykład 7**Zależność pływalności mikrosfer Expancel® pokrywanych TiO_2 od stopnia ich ekspansji.**

Zbadano pływalność fotokatalizatorów opisanych w Przykładzie 6. W tym celu odważono po 50 mg fotokatalizatorów 980-0Ti-5, 980-0Ti-10, 980-0Ti-15, 980-2Ti-5, 980-2Ti-10 oraz 980-2Ti-15. Próbkę umieszczono w 15 ml wody w zakręczanych buteleczkach. Przez 21 dni były one co dwa dni wytrząsane przez 6 h, a następnego dnia po wytrząsaniu pływająca frakcja była zbierana, suszona, ważona i zawracana. Stwierdzono, że czas unoszenia się mikrosfer na wodzie wydłuża się wraz ze stopniem ich ekspansji, zarówno dla mikrosfer niepokrytych, jak i mikrosfer pokrytych TiO_2 (**Fig. 12**). Ponadto stwierdzono, że mikrosfery o danym stopniu ekspansji pokryte TiO_2 utrzymywały się na wodzie dłużej niż odpowiednie mikrosfery niepokryte TiO_2 . Wykazano więc, że kontrolując stopień ekspansji mikrosfer można otrzymać materiały utrzymujące się na wodzie przez zadany okres czasu.

Przykład 8**Fotodegradacja antybiotyku cefalotyny katalizowana za pomocą mikrosfer Expancel® pokrywanych TiO_2 .**

30 ml roztworu cefalotyny (CEF) o stężeniu 0,01 mg/ml naświetlano promieniowaniem o długości fali 350 nm w obecności 100 mg 920-4Ti i mierzono widma UV-Vis.

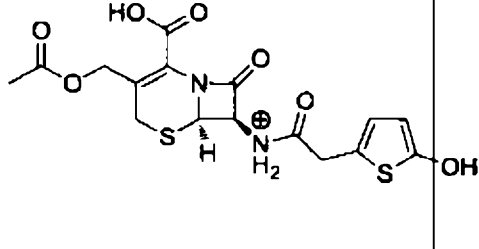
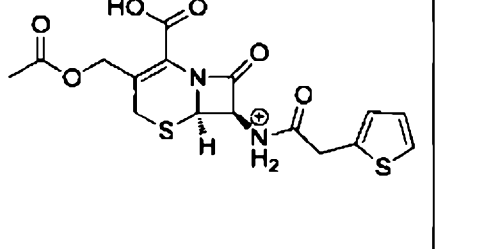
W celu identyfikacji produktów rozkładu CEF sporządzono jej roztwór o stężeniu 0,1 mg/ml i objętości 100 ml, który naświetlano przez 24 h w obecności 200 mg 920-4Ti. Przez pierwsze 2 h co 20 min pobierano po 1,5 ml roztworu, przez kolejne 6 h co 1 h pobierano po 1,5 ml roztworu. Ostatnią próbkę pobrano po 24 h. Produkty rozkładu zostały zanalizowane metodą UPLC-MS/MS.

Przeprowadzono fotodegradację CEF w nieobecności i w obecności 920-4Ti w roztworach o wartościach pH wynoszących 2; 5,1 i 11. Obliczone stałe szybkości degradacji CEF przedstawia **Fig. 13**. Stwierdzono, że rozkład CEF zachodzi w znikomym stopniu w nieobecności fotokatalizatora natomiast zachodzi szybko w obecności 920-4Ti dla każdej badanej wartości pH. W roztworze o pH=2 jest on najszybszy. Jak wykazały analizy HPLC po 2 h naświetlania w pH 5,1 i po 1 h naświetlania w pH 2 i pH 11 CEF ulega praktycznie całkowitej degradacji (**Fig. 14**).

Przeprowadzono analizę produktów fotokatalitycznego rozkładu CEF w roztworze wodnym o pH = 5,1 za pomocą metody UPLC-MS/MS. Struktury zidentyfikowanych stabilnych produktów przejściowych fotodegradacji CEF przedstawia **Tabela 2**.

T a b e l a 2. Proponowane struktury produktów przejściowych degradacji CEF.

Oznaczenie produktu przejściowego	Czas retencji [min]	[M+H] ⁺	m/z jonów po fragmentacji	Proponowana struktura
CP-1	2,81	413,0	152.0, 165.0, 209.0, 291.0, 335.0, 353.0, 394.0	
CP-2	3,04	403,1	125.0, 183.0, 201.0, 219.0, 325.0, 343.0	
CP-3	3,09	413,0	142.0, 152.0, 291.0, 309.0, 351.0, 353.0, 395.0	
CP-4	3,25	415,1	185.0, 187.1, 213.0, 231.0, 293.0, 311.1, 337.0, 355.0	
CP-5	3,40	385,1	155.0, 223.0, 251.0, 279.0, 307.0, 325.0	
CP-6	3,46	413,0	112.0, 124.0, 141.0, 152.0, 156.0, 158.0, 273.1, 325.0, 353.0	

CP-7	3,69	413,0	112.0, 124.0, 141.0, 152.0, 156.0, 158.0, 273.1, 325.0, 353.0	
CEF	4,25	397,1	112.0, 124.0, 141.0, 152.0, 156.0, 172.0, 183.0, 213.0, 216.0, 227.0, 265.0, 293.0, 309.0, 337.0	

Na podstawie zidentyfikowanych produktów powstałych podczas naświetlania CEF w obecności 920-4Ti zaproponowano schemat fotodegradacji tego antybiotyku (Fig. 15).

Przykład 9

Fotodegradacja antybiotyku amoksycyliny katalizowana za pomocą mikrosfer Expancel® pokrytych TiO₂.

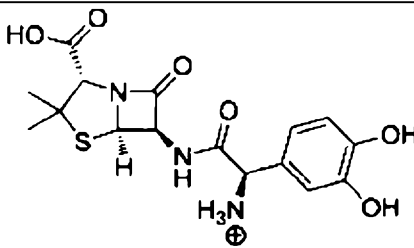
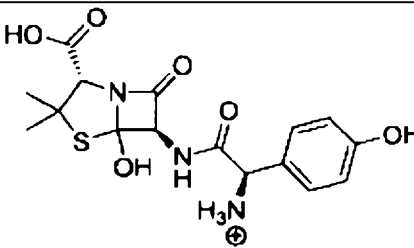
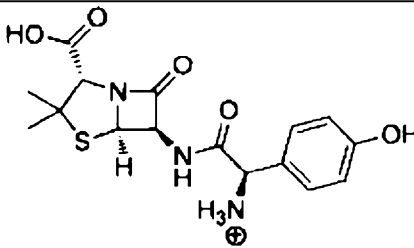
30 ml roztworu amoksycyliny (AMX) o stężeniu 0,01 mg/ml naświetlano promieniowaniem o długości fali 350 nm w obecności 100 mg 920-4Ti i mierzono widma UV-Vis.

W celu identyfikacji produktów rozkładu AMX sporządzono jej roztwór o stężeniu 0,1 mg/ml i objętości 100 ml, który naświetlano przez 24 h w obecności 200 mg 920-4Ti. Przez pierwsze 2 h co 20 min pobierano po 1,5 ml roztworu, przez kolejne 6 h co 1 h pobierano po 1,5 ml roztworu. Ostatnią próbkę pobrano po 24 h. Produkty rozkładu zostały zanalizowane metodą UPLC-MS/MS.

Przeprowadzono fotodegradację AMX w nieobecności i w obecności 920-4Ti w roztworach o wartościach pH wynoszących 2; 5,1 i 11. Obliczone stałe szybkości degradacji CEF przedstawia Fig. 16. Stwierdzono, że rozkład AMX w obecności 920-4Ti zachodzi dużo szybciej w każdej badanej wartości pH niż w nieobecności tego fotokatalizatora. W roztworze o pH=11 jest on najszybszy zarówno w nieobecności, jak i w obecności fotokatalizatora. Jak wykazały analizy HPLC po 2 h naświetlania w pH 11 AMX ulega praktycznie całkowitej degradacji, a w pH 2 i pH 5,1 jej stężenie ulega znacznemu zmniejszeniu (Fig. 17).

Przeprowadzono analizę produktów fotokatalitycznego rozkładu AMX w roztworze wodnym za pomocą metody UPLC-MS/MS. Struktury zidentyfikowanych stabilnych produktów przejściowych fotodegradacji AMX przedstawia Tabela 3.

T a b e l a 3. Proponowane struktury produktów przejściowych degradacji AMX.

Oznaczenie produktu przejściowego	Czas retencji [min]	[M+H] ⁺	m/z jonów po fragmentacji	Proponowana struktura
AP-1	1,24	382,1	109.0, 114.0, 160.0, 214.0, 274.1, 320.1, 338.1, 365.1	
AP-2	1,48	382,1	114.0, 150.1, 160.0, 213.0, 320.1, 347.1, 364.1,	
AMX	1,70	366,1	114.0, 116.1, 160.0, 165.1, 215.0, 277.1, 304.1, 322.1, 349.1	

Na podstawie zidentyfikowanych produktów powstałych podczas naświetlania AMX w obecności 920-4Ti zaproponowano schemat fotodegradacji tego antybiotyku (Fig. 18).

Przykład 10

Fotodegradacja antybiotyku sulfametoksazolu katalizowana za pomocą mikrosfer Expancel® pokrytych TiO₂.

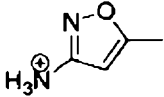
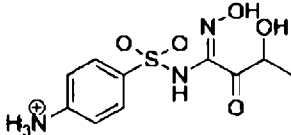
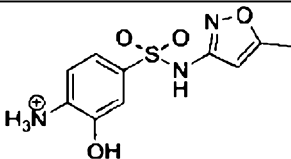
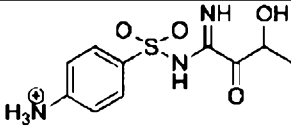
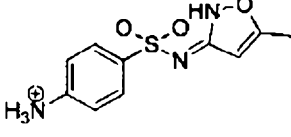
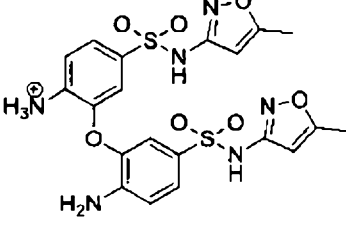
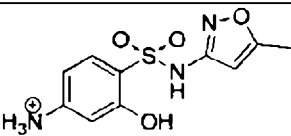
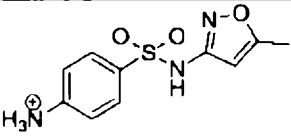
30 ml roztworu sulfametoksazolu (SMX) o stężeniu 0,01 mg/ml naświetlano promieniowaniem o długości fali 350 nm w obecności 100 mg 980-2Ti i mierzono widma UV-Vis,

W celu identyfikacji produktów rozkładu SMX sporządzono jego roztwór o stężeniu 0,1 mg/ml i objętości 100 ml, który naświetlano przez 24 h w obecności 200 mg 980-2Ti. Przez pierwsze 2 h co 20 min pobierano po 1,5 ml roztworu, przez kolejne 6 h co 1 h pobierano po 1,5 ml roztworu. Ostatnią próbkę pobrano po 24 h. Produkty rozkładu zostały zanalizowane metodą UPLC-MS/MS.

Przeprowadzono fotodegradację SMX w nieobecności i w obecności 980-2Ti w roztworach o wartościach pH wynoszących 2; 5,1 i 11. Obliczone stałe szybkości degradacji CEF przedstawia Fig. 19. Stwierdzono, że rozkład SMX w nieobecności 980-2Ti zachodzi w znikomym stopniu w każdej badanej wartości pH, natomiast w obecności 980-2Ti bardzo przyspiesza i jest tym szybszy, im wyższa jest wartość pH roztworu. Jak wykazały analizy HPLC po 2 h naświetlania w pH 5,1 i pH 11 SMX ulega praktycznie całkowitej degradacji (Fig. 20).

Przeprowadzono analizę produktów fotokatalitycznego rozkładu SMX w roztworze wodnym o pH = 5,1 za pomocą metody UPLC-MS/MS. Struktury zidentyfikowanych stabilnych produktów przejściowych fotodegradacji SMX przedstawia Tabela 4.

T a b e l a 4. Proponowane struktury produktów przejściowych degradacji SMX.

Oznaczenie produktu przejściowego	Czas retencji [min]	[M+H] ⁺	m/z jonów po fragmentacji	Proponowane struktury
SP-1	1,69	99,1	–	
SP-2	1,72	288,1	65.0, 92.0, 108.0, 116.0, 133.1, 156.0	
SP-3	2,12	270,1	65.0, 99.1, 108.0, 124.0, 161.0, 172.0, 189.0	
SP-4	2,25	272,1	65.0, 73.0, 92.0, 100.0, 108.0, 172.0, 156.0	
SP-5	2,32	254,1	65.0, 92.0, 99.1, 108.0, 156.0, 161.0, 173.0	
SP-6	2,39	521,1	199.1, 201.1, 280.1, 359.0, 440.1	
SP-7	3,37	270,1	65.0, 99.1, 108.0, 124.0, 161.0, 172.0, 189.0	
SMX	3,66	254,1	65.0, 92.0, 99.1, 108.0, 156.0, 161.0, 173.0	

Na podstawie zidentyfikowanych produktów powstałych podczas naświetlania SMX w obecności 980-2Ti zaproponowano schemat fotodegradacji tego antybiotyku (Fig. 21).

Przykład 11

Fotodegradacja ibuprofenu katalizowana za pomocą mikrosfer Expancel® pokrywanych TiO₂.

30 ml roztworu ibuprofenu (IBU) o stężeniu 0,01 mg/ml naświetlano promieniowaniem o długości fali 350 nm w obecności 100 mg 980-2Ti i mierzono widma UV-Vis.

W celu identyfikacji produktów rozkładu IBU sporządzono jego roztwór o stężeniu 0,1 mg/ml i objętości 100 ml, który naświetlano przez 24 h w obecności 200 mg 980-2Ti. Przez pierwsze 2 h co

20 min pobierano po 1,5 ml roztworu, przez kolejne 6 h co 1 h pobierano po 1,5 ml roztworu. Ostatnią próbkę pobrano po 24 h. Produkty rozkładu zostały zanalizowane metodą UPLC-MS/MS.

Przeprowadzono fotodegradację IBU w nieobecności i w obecności 980-2Ti w roztworach o wartościach pH wynoszących 2; 5,1 i 11. Obliczone stałe szybkości degradacji CEF przedstawia **Fig. 22**. Stwierdzono, że rozkład IBU w nieobecności 980-2Ti zachodzi w znikomym stopniu w każdej badanej wartości pH, natomiast w obecności 980-2Ti w roztworach o pH 2 i pH 5,1 bardzo przyspiesza. W pH 11 w obecności 980-2Ti rozkład IBU jest jedynie niewiele szybszy niż w jego nieobecności. Jak wykazały analizy HPLC po 1 h naświetlania w pH 2 IBU ulega praktycznie całkowitej degradacji, natomiast w pH 11 jego degradacja po 2 h naświetlania zachodzi w znikomym stopniu (**Fig. 23**).

Przeprowadzono analizę produktów fotokatalitycznego rozkładu IBU w roztworze wodnym za pomocą metody UPLC-MS/MS. Struktury zidentyfikowanych stabilnych produktów przejściowych fotodegradacji IBU przedstawia **Tabela 5**.

T a b e l a 5. Proponowane struktury produktów przejściowych degradacji IBU w obecności 980-2Ti.

Oznaczenie produktu przejściowego	Czas retencji [min]	[M+H] ⁺	m/z jonów po fragmentacji	Proponowane struktury
IP-1	2,82	167,0	77,0, 103,0, 121,0, 149,0	
IP-2	2,96	151,0	77,0, 105,0, 133,0	
IP-3	3,30	151,0	77,0, 105,0, 133,0	
IP-4	3,49	165,0	105,0, 119,0	
IP-5	5,92	191,1	69,0, 119,0, 147,0	
IP-6	6,06	223,1	103,0, 117,1, 159,1, 177,1, 205,1	
IP-7	6,95	161,1*	91,0, 105,1, 119,1	
IBU	7,14	207,1	91,0, 105,1, 119,1, 161,1	
IP-8 IP-9	7,32 7,59	177,1*	93,0, 121,1, 135,1	

Na podstawie zidentyfikowanych produktów powstałych podczas naświetlania IBU w obecności 980-2Ti zaproponowano schemat jego fotodegradacji (**Fig. 24**).

Cząstki według wynalazku mają zastosowanie jako fotokatalizatory pływające do degradacji zanieczyszczeń organicznych pochodzenia naturalnego i syntetycznych w zbiornikach wodnych. Cząstki wprowadza się do akwenu lub zbiornika wymagającego oczyszczenia w odpowiedniej ilości, która zależy będzie np. od rodzaju akwenu lub zbiornika czy degradowanego zanieczyszczenia. Cząstki pływając, korzystnie, po powierzchni akwenu lub zbiornika kontaktują się z promieniami UV słonecznymi lub ze sztucznego źródła promieniowania UV i katalizują degradację związków chemicznych stanowiących zanieczyszczenie. Po ustaleniu, że zanieczyszczenie zostało zdegradowane do dopuszczalnego poziomu, cząstki są usuwane z powierzchni zbiornika wodnego za pomocą urządzeń wybranych z grupy obejmującej pływające platformy (proponowane przez Ocean Cleanup) czy kosze wodne (ang. Seabin). Jeśli zebranie pływających cząstek fotokatalizatora z powierzchni akwenu nie będzie możliwe, po pewnym czasie zatoną one nie zanieczyszczając powierzchni zbiornika.

Literatura

- (1) Reddy, P. A. K.; Reddy, P. V. L.; Kwon, E.; Kim, K.-H.; Akter, T.; Kalagara, S. *Environ. Int.* **2016**, *91*, 94–103.
- (2) Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; Maldonado, M. I.; Blanco, J.; Gernjak, W. *Catal. Today* **2009**, *147*(1), 1–59.
- (3) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemann, D. W. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (1), 69–96.
- (4) Ochiai, T.; Fujishima, A. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2012**, *13* (4), 247–262.
- (5) Nowakowska, M.; Szczubiałka, K. *Polym. Degrad. Stab.* **2017**, *145*.
- (6) Carp, O.; Huisman, C. L.; Relier, A. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, *32* (1–2), 33–177.
- (7) Brezová, V.; Vodný, Š.; Veselý, M.; Čeppan, M.; Lapčík, L. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1991**, *56* (1), 125–134.
- (8) Xue, X. -d.; Fu, J. -f.; Zhu, W. -f.; Guo, X. -c. *Desalination* **2008**, *225* (1–3), 29–40.
- (9) Kagaya, S.; Shimizu, K.; Arai, R.; Hasegawa, K. *Water Res.* **1999**, *33* (7), 1753–1755.
- (10) Papo, C.; Tetana, Z.; Franklyn, P.; Mhlanga, S. *J. Mater. Res.* **2013**, *28* (3), 440–448.
- (11) Sui, X.-L.; Wang, Z.-B.; Xia, Y.-F.; Yang, M.; Zhao, L.; Gu, D.-M. *RSC Adv.* **2015**, *5* (45), 35518–35523.
- (12) Kammler, H. K.; Mädler, L.; Pratsinis, S. E. *Chem. Eng. Technol.* **2001**, *24* (6), 583–596.
- (13) Bouarioua, A.; Zerdaoui, M. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, *5* (2), 1565–1574.
- (14) Tahir, M. B.; Hajra, S.; Khalid, N. R.; Rizwan, M.; Watto, G. N. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* **2017**, pp 1–8.
- (15) Fernández, A.; Lassaletta, G.; Jiménez, V. M.; Justo, A.; González-Elipé, A. R.; Herrmann, J.-M.; Tahiri, H.; Ait-Ichou, Y. *Appl. Catal. B Environ.* **1995**, *7* (1), 49–63.
- (16) Brezová, V.; Jankovičová, M.; Soldán, M.; Blažková, A.; Reháková, M.; Šurina, I.; Čeppan, M.; Havlíková, B. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1994**, *83* (1), 69–75.
- (17) Wu, C.-G.; Tzeng, L.-F.; Kuo, Y.-T.; Shu, C. H. *Appl. Catal. A Gen.* **2002**, *226* (1), 199–211.
- (18) Anpo, M.; Aikawa, N.; Kubokawa, Y.; Che, M.; Louis, C.; Giamello, E. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (23), 5017–5021.
- (19) Dumitriu, D.; Bally, A. R.; Ballif, C.; Hones, P.; Schmid, P. E.; Sanjinés, R.; Lévy, F.; Pârvulescu, V. I. *Appl. Catal. B Environ.* **2000**, *25* (2), 83–92.
- (20) Matthews, R. W. *Water Res.* **1991**, *25* (10), 1169–1176.
- (21) Yoneyama, H.; Haga, S.; Yamanaka, S. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (12), 4833–1837.
- (22) Xu, Y.; Langford, C. H. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99* (29), 11501–11507.
- (23) Crittenden, J. C.; Zhang, Y.; Hand, D. W.; Perram, D. L.; Marchand, E. G. *Water Environ. Res.* **1996**, *68* (3), 270–278.
- (24) Li Puma, G.; Bono, A.; Collin, J. G. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *157* (2–3), 209–219.
- (25) Kuo, C.-S.; Tseng, Y.-H.; Huang, C.-H.; Li, Y.-Y. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2007**, *270* (1–2), 93–100.
- (26) Tennakone, K.; Tilakaratne, C. T. K.; Kottegoda, I. R. M. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **1995**, *87* (2), 177–179.
- (27) Sivlim, T.; Akkan, Ş.; Altin, L.; Koç, M.; Sökmen, M. *Water. Air. Soil Pollut.* **2012**, *223* (7), 3955–3964.
- (28) Yang, J.-H.; Han, Y.-S.; Choy, J.-H. **2006**, *495* (1–2), 266–271.

- (29) Awitor, K. O.; Rivaton, A.; Gardette, J.-L.; Down, A. J.; Johnson, M. B. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (8), 2286–2291.
- (30) Langlet, M.; Kim, A.; Audier, M.; Herrmann, J. M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2002**, *25* (3), 223–234.
- (31) Cameiro, J. O.; Teixeira, V.; Portinha, A.; Magalhães, A.; Coutinho, P.; Tavares, C. J.; Newton, R. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2007**, *138* (2), 144–150.
- (32) Liuxue, Z.; Xiulian, W.; Peng, L.; Zhixing, S. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254* (6), 1771–1774.
- (33) Lee, C.-S.; Kim, J.; Son, J. Y.; Choi, W.; Kim, H. *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *91* (3–4), 628–633.
- (34) Xing, Z.; Zhang, J.; Cui, J.; Yin, J.; Zhao, T.; Kuang, J.; Xiu, Z.; Wan, N.; Zhou, W. *Appl. Catal. B Environ.* **2018**, *225*, 452–467.
- (35) Xing, Z.; Zhou, W.; Du, F.; Qu, Y.; Tian, G.; Pan, K.; Tian, C.; Fu, H. *Dalt. Trans.* **2014**, *43* (2), 790–798.
- (36) Xue, H.; Jiang, Y.; Yuan, K.; Yang, T.; Hou, J.; Cao, C.; Feng, K.; Wang, X. *Sci. Rep.* **2016**, *6*.
- (37) Xing, Z.; Zhou, W.; Du, F.; Zhang, L.; Li, Z.; Zhang, H.; Li, W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (19), 16653–16660.
- (38) Wang, X.; Wang, X.; Zhao, J.; Song, J.; Zhou, L.; Wang, J.; Tong, X.; Chen, Y. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *206*, 479–489.
- (39) Song, J.; Wang, X.; Bu, Y.; Wang, X.; Zhang, J.; Huang, J.; Ma, R.; Zhao, J. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *391*, 236–250.
- (40) Wang, B.; Li, C.; Pang, J.; Qing, X.; Zhai, J.; Li, Q. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (24), 9989–9996.
- (41) Długosz, M.; Was, J.; Szczubiałka, K.; Nowakowska, M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (19), 6931–6938.
- (42) Długosz, M.; Żmudzki, P.; Kwiecień, A.; Szczubiałka, K.; Krzek, J.; Nowakowska, M. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *298*, 146–153.
- (43) Akzonobel. Expancel – Akzonobel <https://expancel.akzonobel.com/>.
- (44) Spieth, S.; Schumacher, A.; Kallenbach, C.; Messner, S.; Zengerle, R. *J. Micromechanics Microengineering* **2012**, *22* (6).
- (45) Roxhed, N.; Rydholm, S.; Samel, B.; Van Der Wijngaart, W.; Griss, P.; Stemme, G. *J. Micromechanics Microengineering* **2006**, *16* (12), 2740–2746.
- (46) Samel, B.; Nock, V.; Russom, A.; Griss, P.; Stemme, G. *Biomed. Microdevices* **2007**, *9* (1), 61–67.
- (47) Tor-Swiatek, A.; Suberlyak, O.; Krasins'Ky, B.; Dulebová, L. *Mater. Sci.* **2014**, *49* (6), 812–818.
- (48) Barzegari, M. R.; Yao, J.; Rodrigue, D. *Cell. Polym.* **2013**, *32* (6), 323–342.
- (49) Sikora, J. W.; Levytskyi, V.; Moravskyi, V.; Gerlach, H. *J. Polym. Eng.* **2013**, *33* (6), 501–508.
- (50) Yao, J.; Barzegari, M. R.; Rodrigue, D. *Cell. Polym.* **2011**, *30* (4), 157–186.
- (51) Aglan, H.; Shebl, S.; Morsy, M.; Calhoun, M.; Harding, H.; Ahmad, M. *Constr. Build. Mater.* **2009**, *23* (8), 2856–2861.
- (52) Rangari, V. K.; Jeelani, M. I.; Zhou, Y.; Jeelani, S. *Int. J. Nanosci.* **2008**, *7* (2–3), 161–169.
- (53) Griss, P.; Andersson, H.; Stemme, G. *Lab Chip* **2002**, *2* (2), 117–120.
- (54) Sandin, O.; Nordin, J.; Jonsson, M. *J. Coatings Technol. Res.* **2017**, *14* (4), 817–821.
- (55) Liu, Q.; Shao, L.; Fan, H.; Long, Y.; Zhao, N.; Yang, S.; Zhang, X.; Xu, J. *J. Mater. Sci.* **2015**, *50* (11), 3976–3983.
- (56) Liu, Q.; Shao, L. Q.; Xiang, H. F.; Zhen, D.; Zhao, N.; Yang, S. G.; Zhang, X. L.; Xu, J. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2013**, *24* (11), 1378–1390.
- (57) Ejofodomi, O. A.; Zderic, V.; Zara, J. M. *Med. Phys.* **2010**, *37* (4), 1440–1448.
- (58) Sim, J. Y.; Haney, M. P.; Park, S. I.; McCall, J. G.; Jeong, J.-W. *Lab Chip* **2017**, *77* (8), 1406–1435.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania cząstek fotokatalizatora pływającego składających się z rdzenia, stanowiącego ekspandowaną mikrosferę polimerową otrzymaną z chlorku winylidenu, akrylonitrylu i metakrylonitrylu lub metakrylanu metylu, zawierającą w środku ciekły węglowodór, otoczonego powłoką z dwutlenku tytanu, polegający na osadzaniu dwutlenku tytanu na powierzchni mikrosfery polimerowej, **znamienny tym**, że osadzanie dwutlenku tytanu na mikrosferze odbywa się w roztworze wodnym poprzez reakcję hydrolizy TiOSO_4 w obecności amoniaku.
2. Sposób otrzymywania cząstek według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że mikrosfery polimerowe są termoekspandowalne.
3. Sposób otrzymywania cząstek według zastrzeżenia 1 obejmujący następujące etapy:
 - a) wprowadzenie ekspandowanych mikrosfer do wody,
 - b) wprowadzenie TiOSO_4 do wodnej zawiesiny mikrosfer,
 - c) ogrzewanie powstałej mieszaniny do temperatury w zakresie $70\text{--}100^\circ\text{C}$ przez $0,5\text{--}4$ h,
 - d) wkraplanie amoniaku do mieszaniny do uzyskania $\text{pH} = 7$,
 - e) schłodzenie do temperatury otoczenia,
 - f) wyodrębnienie cząstek poprzez zebranie ich z powierzchni wody,
 - g) suszenie cząstek.
4. Sposób według zastrzeżenia 1, **znamienny tym**, że dwutlenek tytanu osadzony na mikrosferach polimerowym ma strukturę atanazu.
5. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że mikrosfery poddaje się ekspandowaniu przed osadzeniem na nich dwutlenku tytanu.
6. Sposób według zastrzeżenia 5, **znamienny tym**, że ekspandowanie prowadzi się poprzez poddanie mikrosfer działaniu temperatury w zakresie $90\text{--}240^\circ\text{C}$ przez $1\text{--}15$ min.
7. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że TiOSO_4 dodaje się w etapie b) tak aby uzyskać stężenie w zakresie $0,025\text{--}0,1$ mg/ml.
8. Sposób według zastrzeżenia 3, **znamienny tym**, że otrzymane cząstki są suszone w suszarce próżniowej w zakresie temperatur $50\text{--}60^\circ\text{C}$ przez $12\text{--}24$ h.
9. Zastosowanie cząstek otrzymanych sposobem zdefiniowanym w zastrzeżeniu 1 jako fotokatalizatorów pływających do degradacji zanieczyszczeń organicznych pochodzenia naturalnego i syntetycznych w zbiornikach wodnych.
10. Zastosowanie cząstek według zastrzeżenia 9, **znamiennie tym**, że cząstki wprowadza się do zbiorników wodnych.
11. Zastosowanie według zastrzeżenia 9, **znamiennie tym**, że zbiorniki wodne obejmują zanieczyszczone naturalne i sztuczne zbiorniki wodne wybrane z grupy obejmującej wszelkie stawy, jeziora, oceany, morza, zbiorniki retencyjne, zbiorniki antropogeniczne, zbiorniki przemysłowe, kolektory ścieków, odстойniki oraz oczyszczalnie ścieków, w szczególności przyszpitalne.
12. Zastosowanie według zastrzeżenia 9, **znamiennie tym**, że cząstki pod wpływem naświetlania światłem ultrafioletowym, w szczególności słonecznym, powodują fotokatalityczną degradację zanieczyszczeń.
13. Zastosowanie według zastrzeżenia 9, **znamiennie tym**, że zanieczyszczeniami są związki wybrane z grupy obejmującej fenol, cefalotynę, amoksycylinę, sulfametoksazol i ibuprofen.

Rysunki

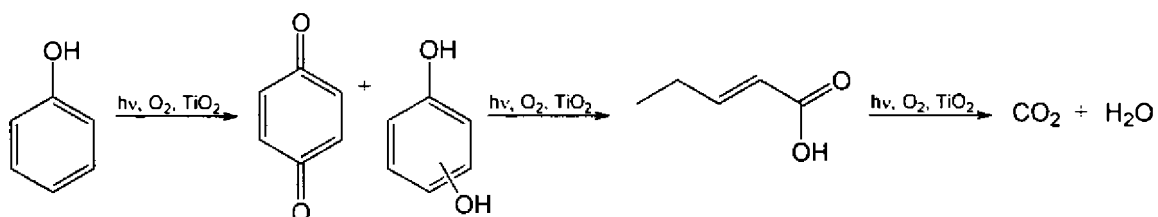


Fig. 1. Produkty degradacji fenolu fotokatalizowanej przez mikrosfery Expancel® pokrywane TiO₂.

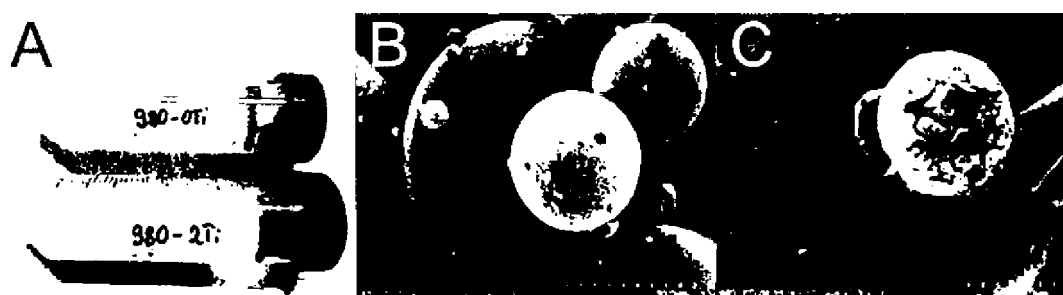


Fig. 2. (A) Fotografia wysuszonych cząstek 980-0Ti (niepokrytych TiO₂) i 980-2Ti (pokrytych TiO₂) (B) oraz zdjęcia SEM cząstek 920-0Ti (niepokrytych TiO₂) (C) i 980-2Ti (pokrytych TiO₂).

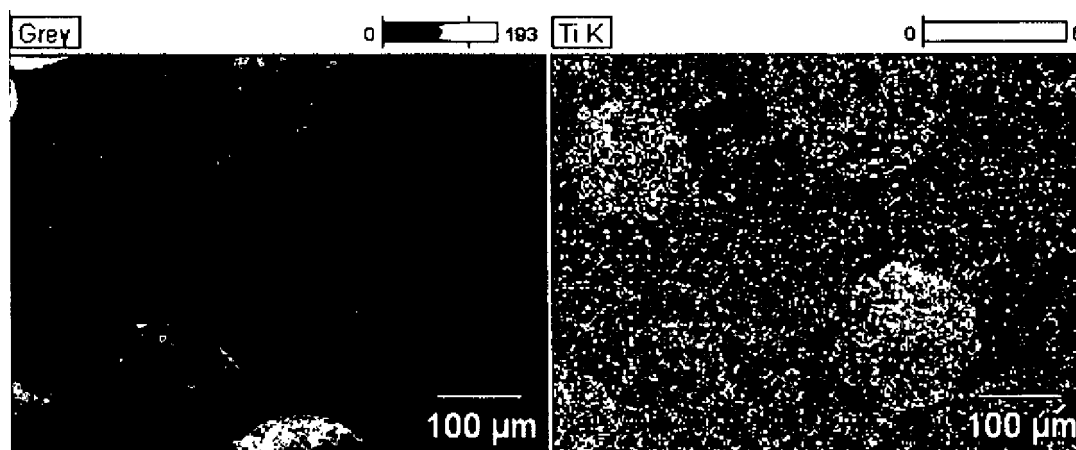


Fig. 3. Zdjęcie cząstek 980-2Ti wykonane mikroskopem SEM (po lewej) i odpowiedni obraz mapowania EDS tych cząstek (po prawej).

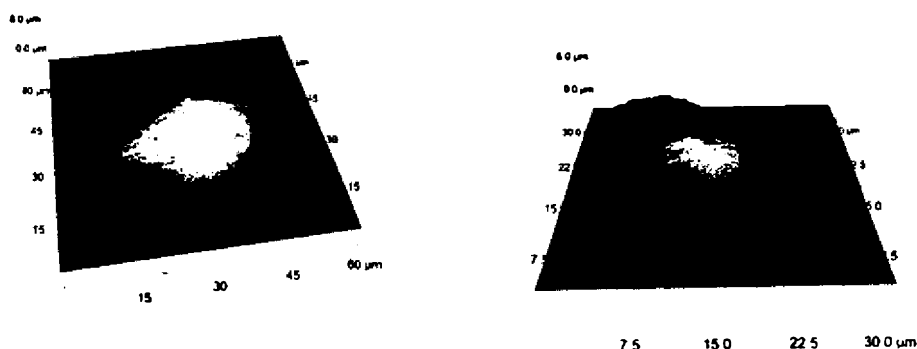


Fig. 4. Obrazy AFM mikrosfer 920-0Ti (po lewej) i cząstek 920-4Ti (po prawej)

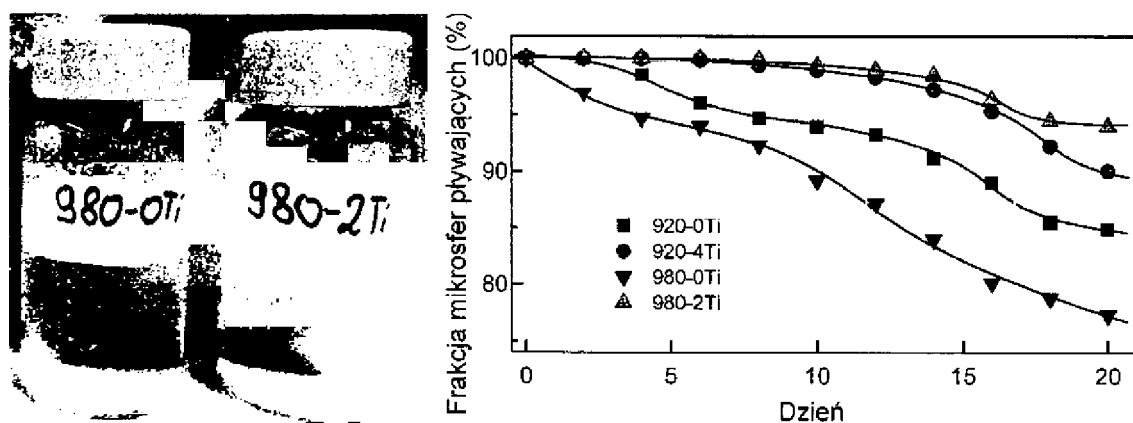


Fig. 5. Mikrosfery 980-0Ti (niepokryte) i cząstki 980-2Ti (pokryte TiO_2) umieszczone w wodzie (A) oraz zależność frakcji unoszącej się na wodzie od czasu dla mikrosfer niepokrytych i cząstek pokrytych TiO_2 (B). Mikrosfery Expancel[®] były ekspandowane w 90°C przez 15 min.

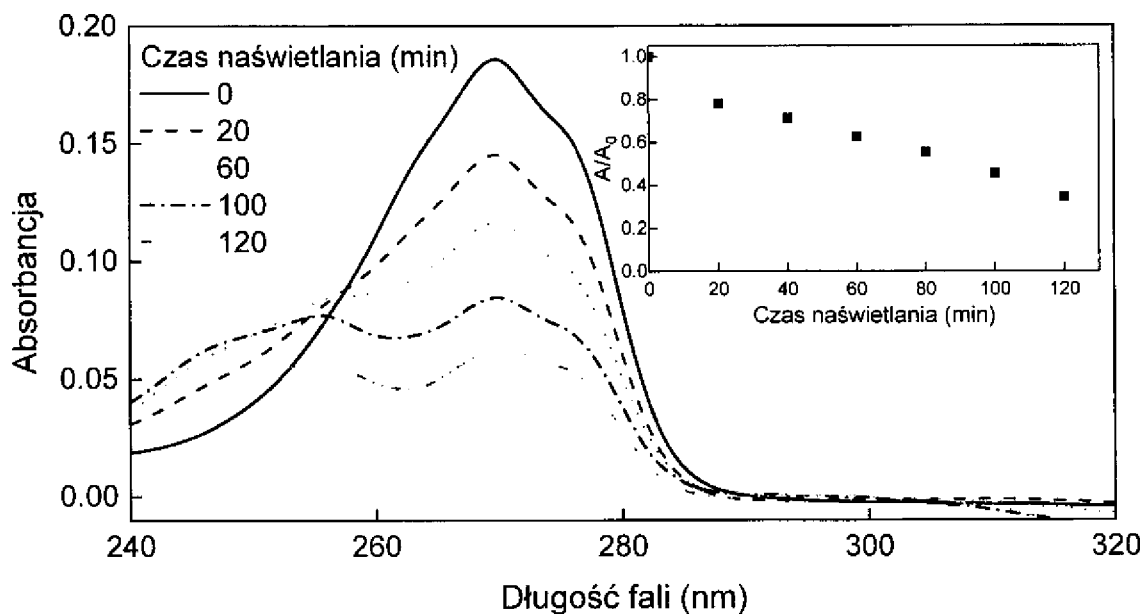


Fig. 6. Widma UV-Vis natlenionych wodnych roztworów fenolu ($c_{\text{Ph}}=10,6 \text{ mM}$) naświetlanych w obecności cząstek 980-2Ti (1 mg/ml) lampami o maksimum intensywności emisji przy 350 nm. Insert: zależność odpowiednich wartości względnej absorbancji przy 270 nm od czasu naświetlania.

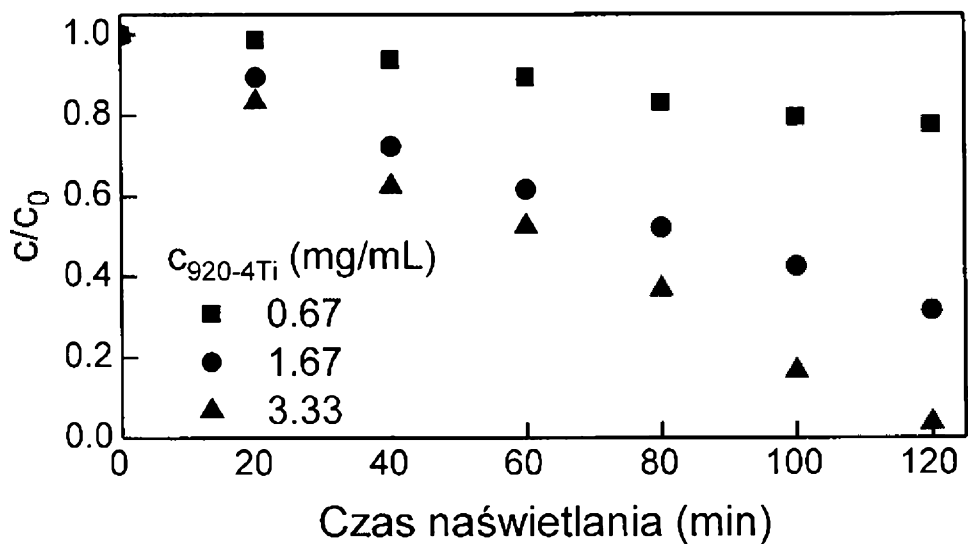


Fig. 7. Zmiany względnego stężenia fenolu naświetlanego w roztworze wodnym w obecności różnych stężeń cząstek 920-4Ti ($c_0=0,106 \text{ mM}$, $\lambda_{\text{irr}}=350 \text{ nm}$).

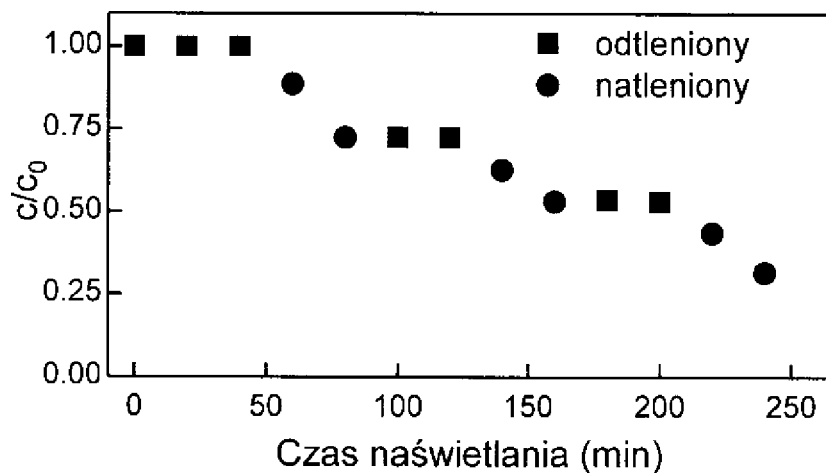


Fig. 8. Zmiany względnego stężenia fenolu ($c_0=0,106$ mM) naświetlanego naprzemiennie w odtlenionym i natlenionym roztworze wodnym zawierającym 1,67 mg/ml cząstek 920-4Ti ($\lambda_{irr}=350$ nm).

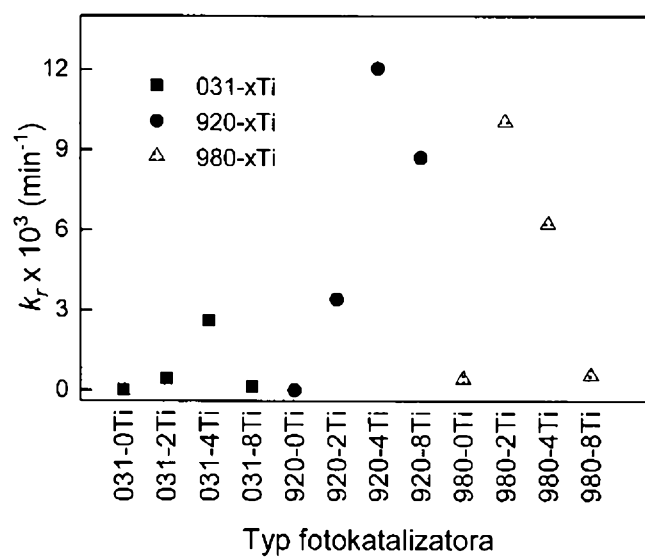


Fig. 9. Wartości stałych szybkości reakcji fotodegradacji fenolu otrzymane dla różnych typów mikrosfer Expancel® niepokrywanych i pokrywanych TiO_2 ($c_0=0,106$ mM, $\lambda_{irr}=350$ nm).

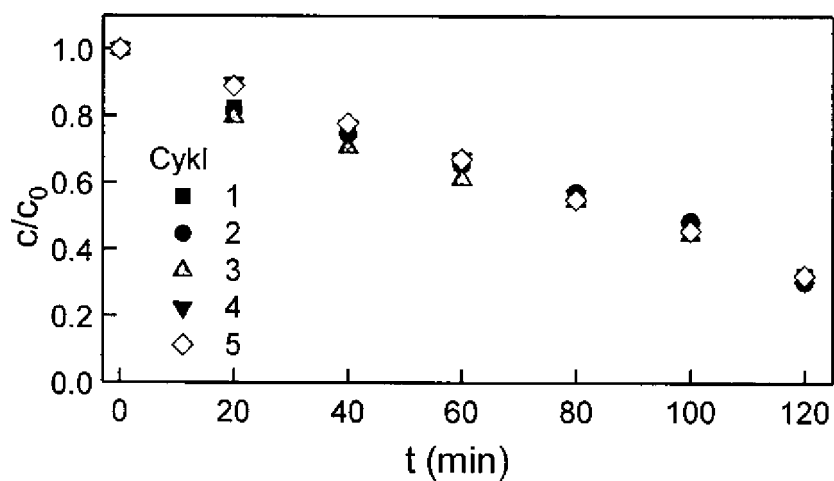


Fig. 10. Zmiany względnego stężenia fenolu ($c_0=0,106$ mM) w wyniku naświetlania pięciu kolejnych roztworów zawierających tę samą próbkę cząstek 920-4Ti ($c_{920-4Ti}=1,67$ mg/ml).

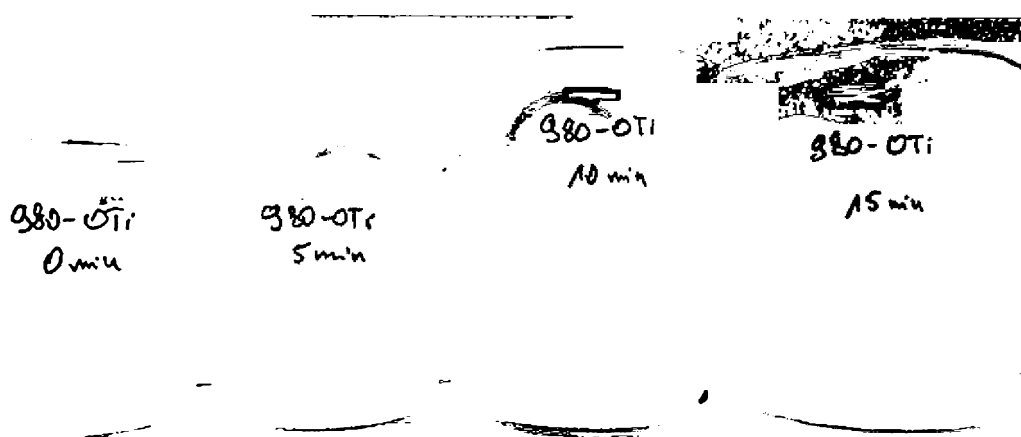


Fig. 11. Zdjęcie mikrosfer 980DU120 nieekspandowanych i ekspandowanych w temperaturze 175°C przez różne okresy czasu. Od lewej: mikrosfery nieekspandowane i ekspandowane przez odpowiednio 5, 10 i 15 min.

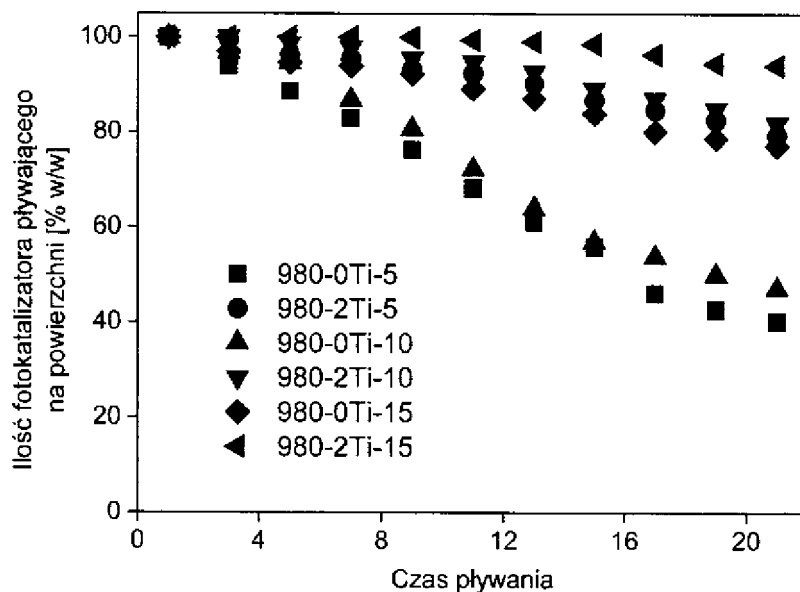


Fig. 12. Zależność frakcji mikrosfer unoszącej się na wodzie od czasu dla mikrosfer niepokrytych i pokrytych TiO_2 o różnym stopniu ekspansji.

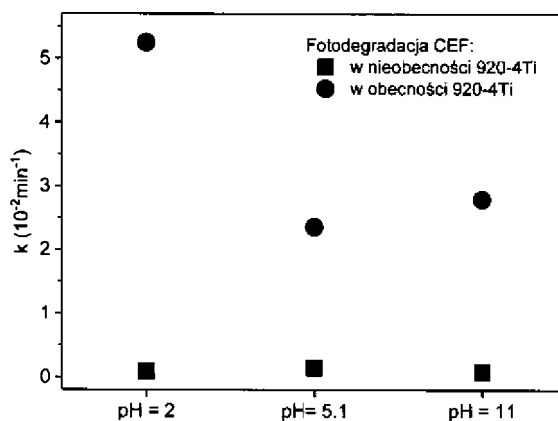


Fig. 13 Stałe szybkości pseudo-pierwszego rzędu dla fotokatalitycznego rozkładu CEF o stężeniu 0,01 mg/ml w roztworach o różnym pH, w obecności 920-4Ti o stężeniu 3.33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

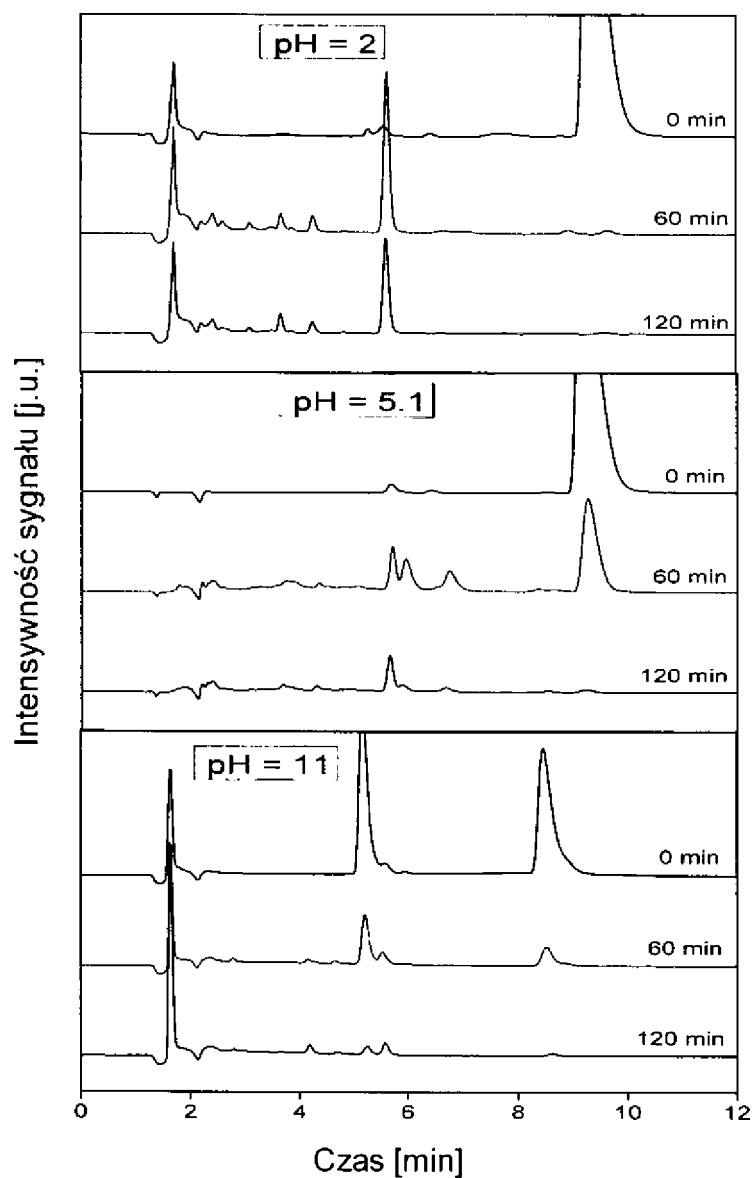


Fig. 14. Chromatogramy HPLC roztworów CEF o stężeniu 0.01 mg/ml i pH = 2; 5.1 i 11, przed i po naświetlaniu w obecności 920-4Ti o stężeniu 3.33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

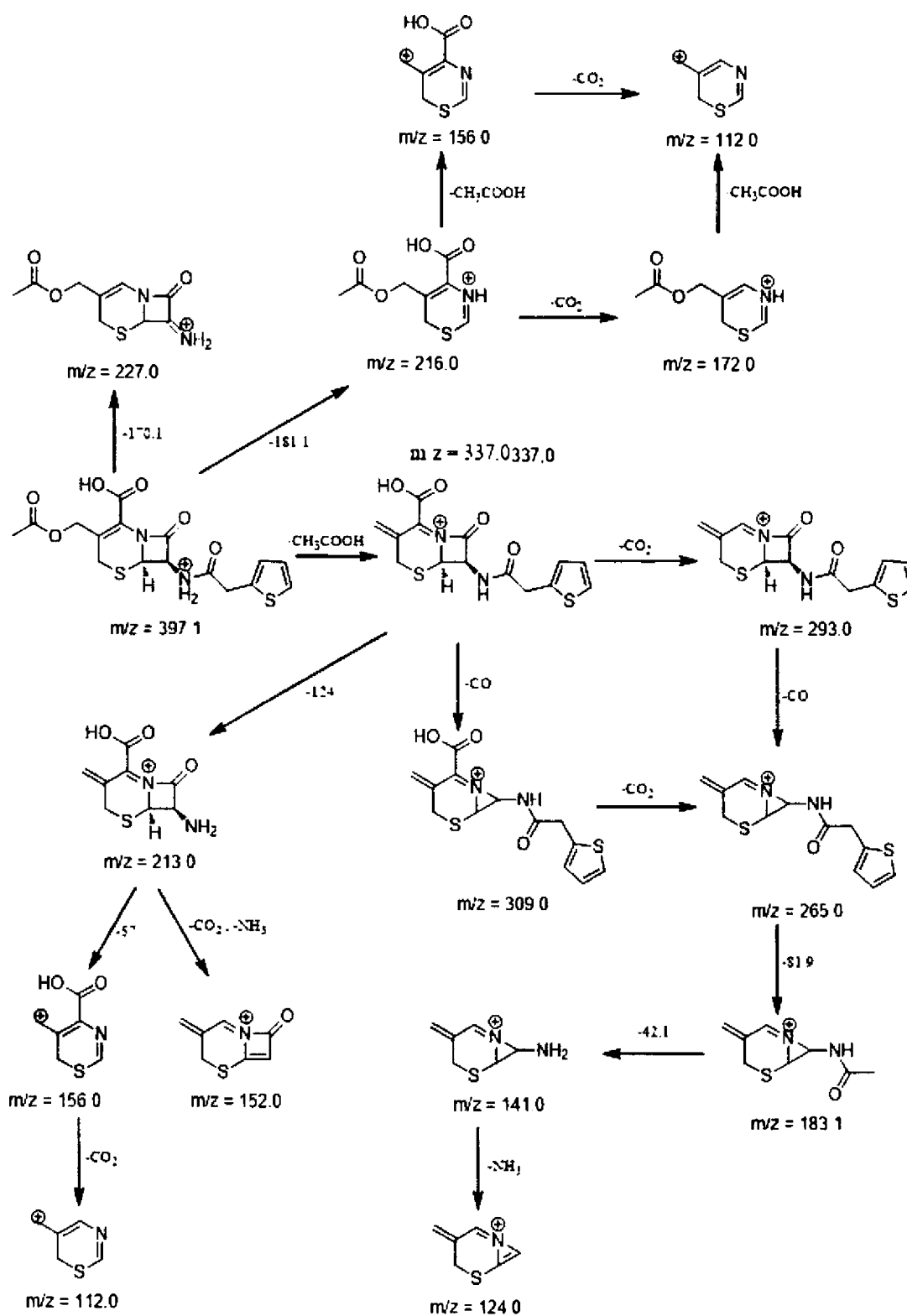


Fig. 15. Proponowany schemat degradacji CEF naświetlanej w obecności 920-4Ti. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

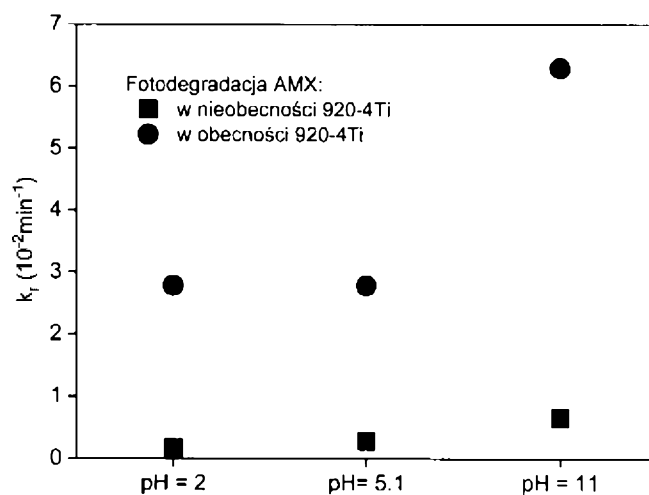


Fig. 16. Stałe szybkości pseudo-pierwszego rzędu dla fotokatalitycznego rozkładu AMX o stężeniu 0.01 mg/ml w roztworach o różnym pH, w obecności 920-4Ti o stężeniu 3.33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

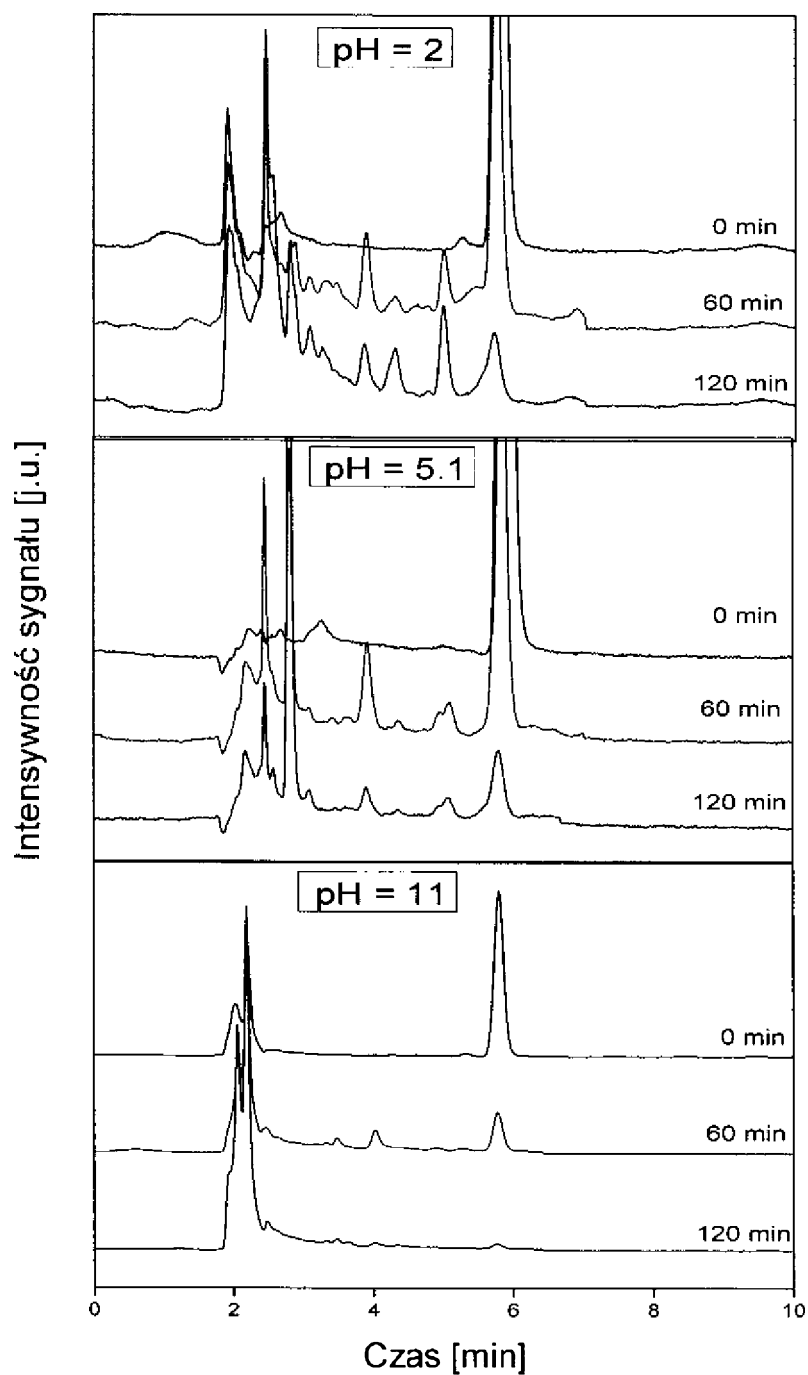


Fig. 17. Chromatogramy HPLC roztworów AMX o stężeniu 0.01 mg/ml i pH = 2; 5.1 i 11, przed i po naświetlaniu w obecności 920-4Ti o stężeniu 3.33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

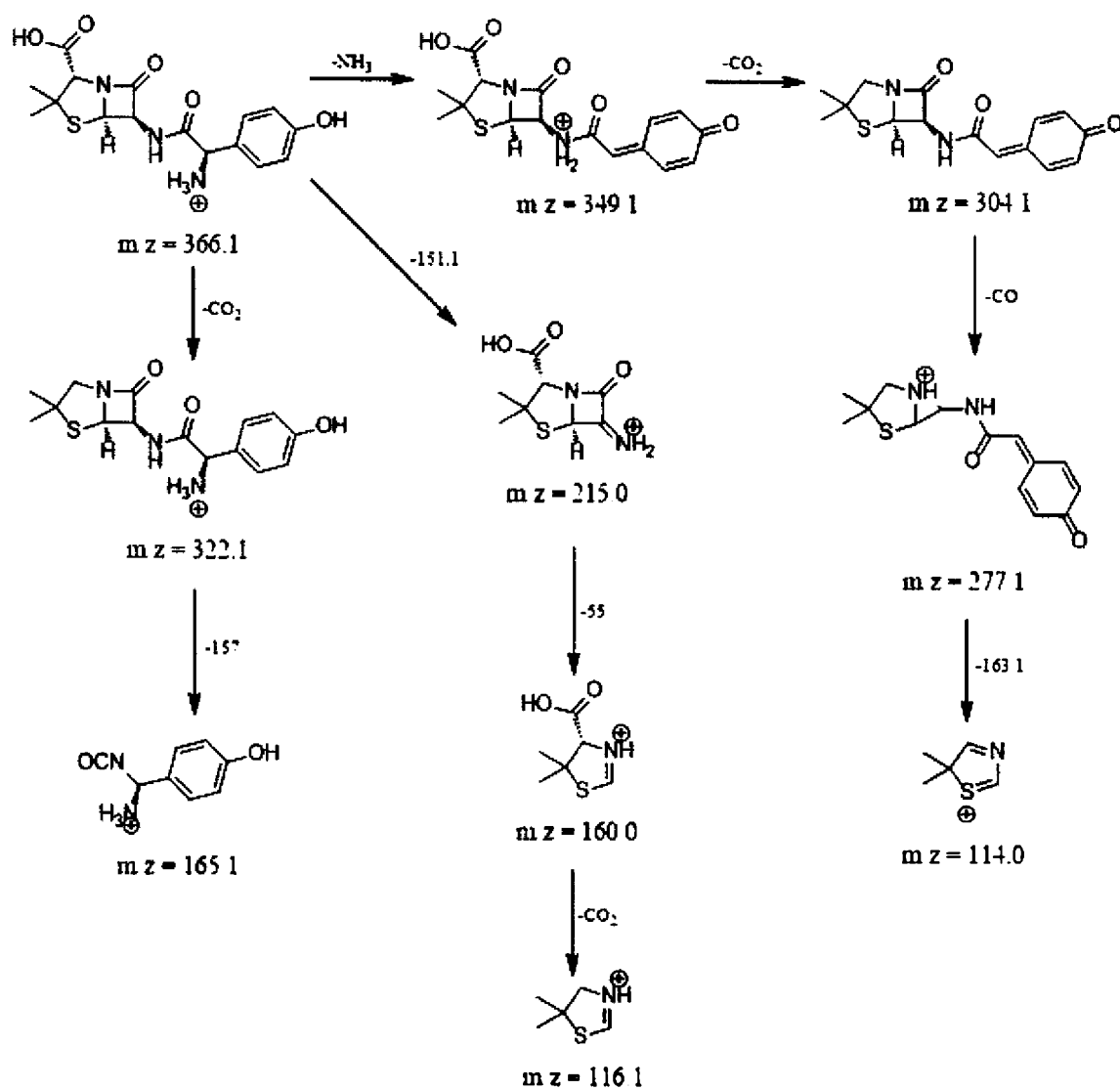


Fig. 18. Proponowany schemat degradacji AMX naświetlanej w obecności 920-4Ti. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

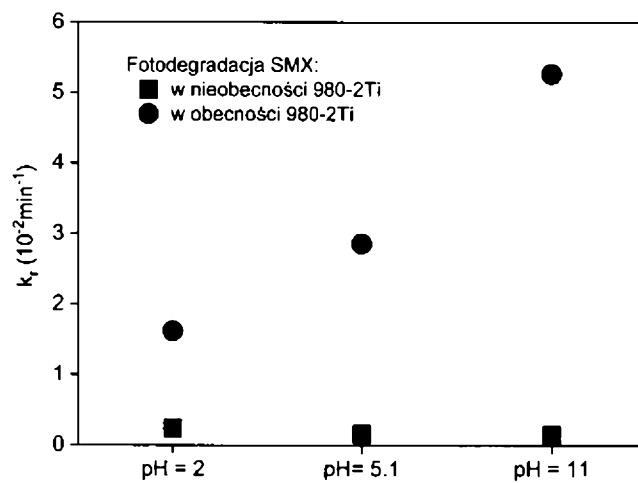


Fig. 19. Stałe szybkości pseudo-pierwszego rzędu dla fotokatalitycznego rozkładu SMX o stężeniu 0.01 mg/ml w roztworach o różnym pH, w obecności 980-2Ti o stężeniu 3,33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

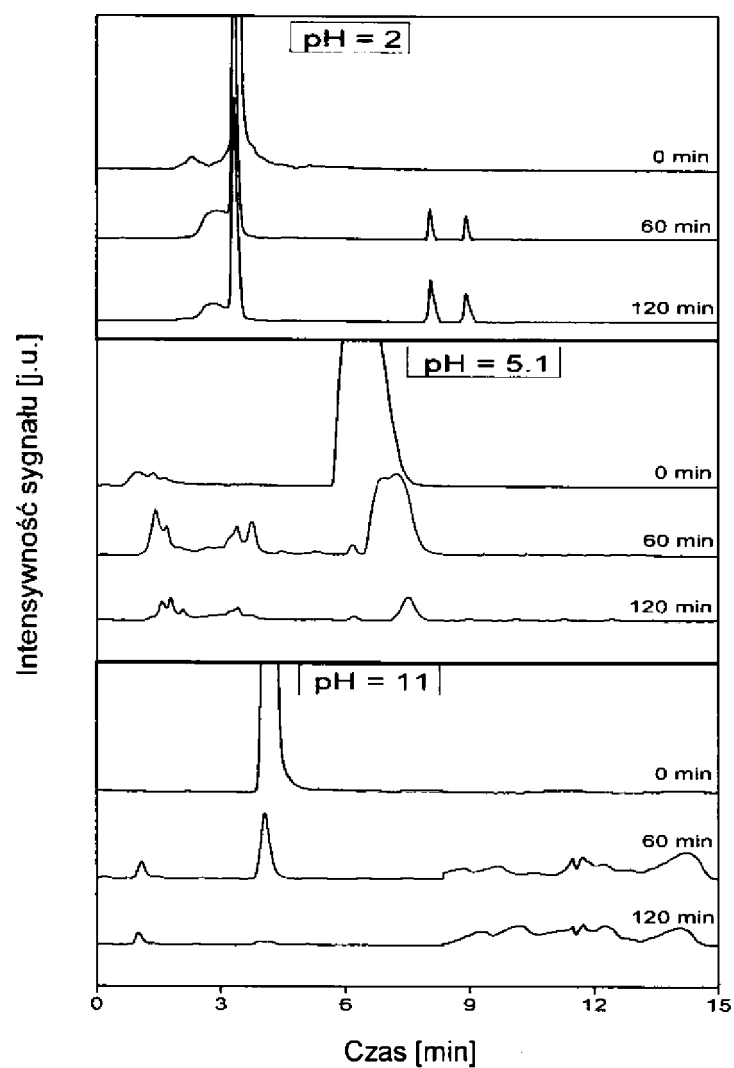


Fig. 20. Chromatogramy HPLC roztworów SMX o stężeniu 0.01 mg/ml i pH = 2; 5.1 i 11, przed i po naświetlaniu w obecności 980-2Ti o stężeniu 3,33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

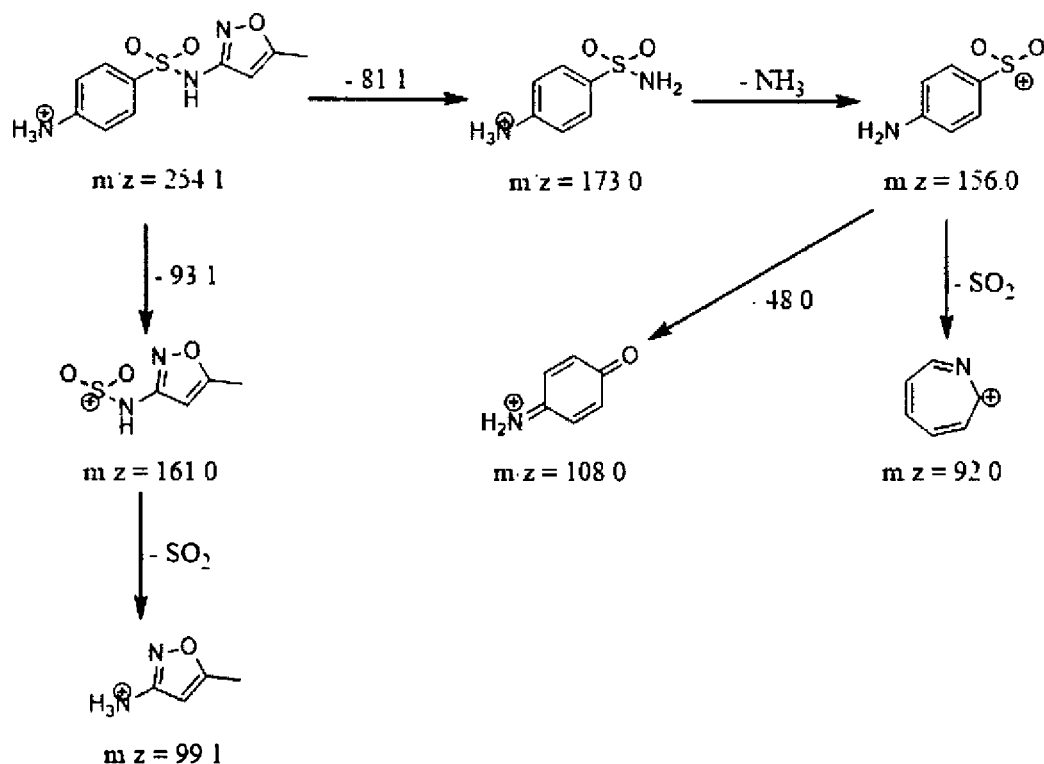
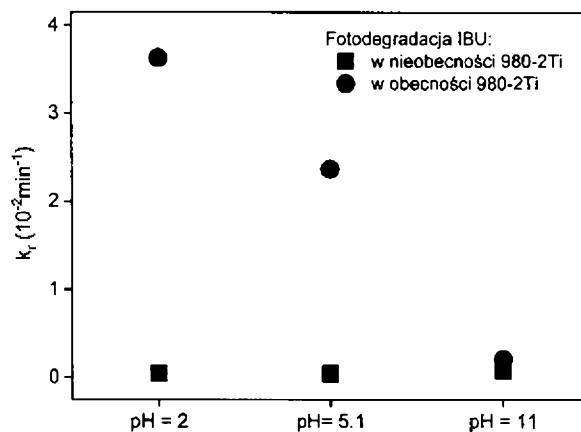


Fig. 21. Proponowany schemat degradacji SMX naświetlanego w obecności 980-2Ti. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.



Fog. 22. Stałe szybkości pseudo-pierwszego rzędu dla fotokatalitycznego rozkładu IBU o stężeniu 0.01 mg/ml w roztworach o różnym pH, w obecności 980-2Ti o stężeniu 3,33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

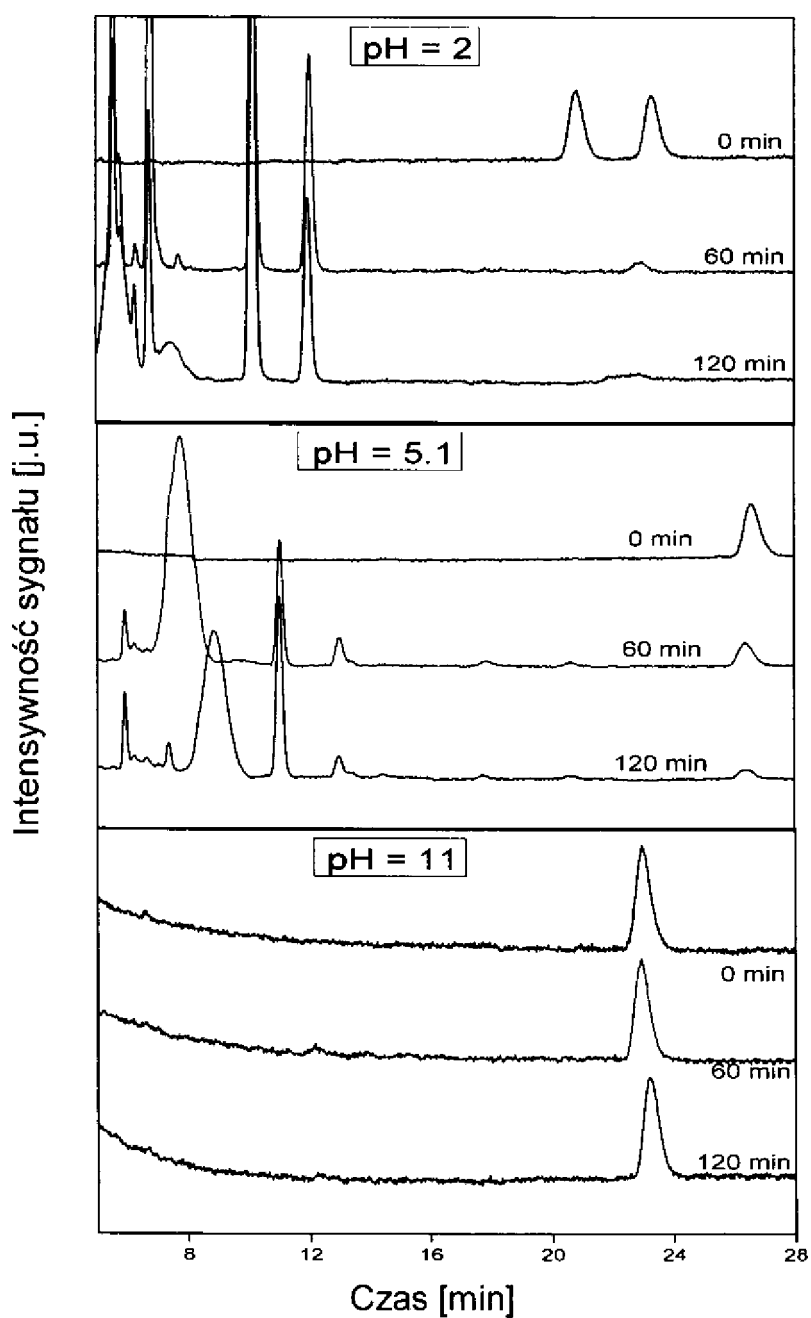


Fig. 23. Chromatogramy HPLC roztworów IBU o stężeniu 0.01 mg/ml i pH = 2; 5.1 i 11, przed i po naświetlaniu w obecności 980-2Ti o stężeniu 3.33 mg/ml. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.

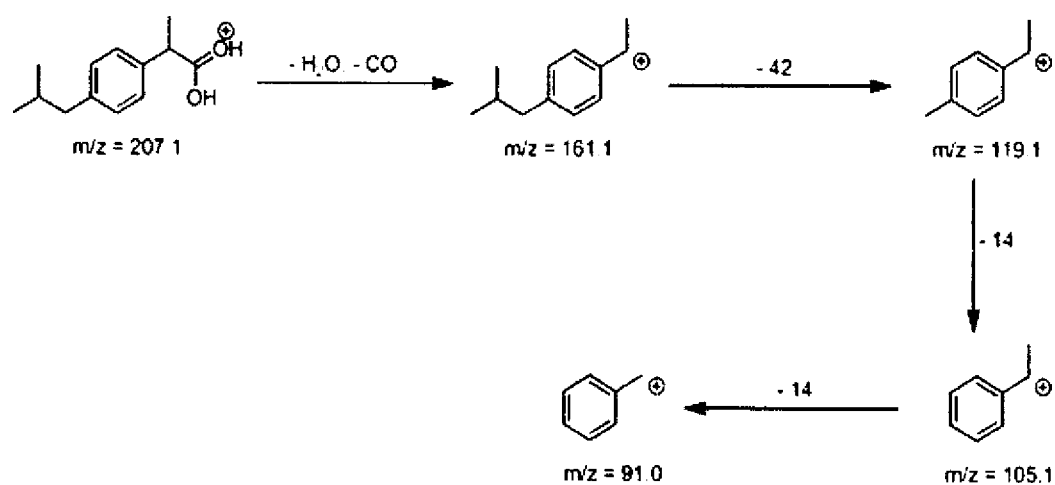


Fig. 24. Proponowany schemat degradacji IBU naświetlanego w obecności 980-2Ti. Długość fali promieniowania użytego do naświetlań wynosiła 350 nm.