

Rozwój cywilizacji i przemysłu oraz nowoczesny styl życia, w krajach rozwiniętych, przyczynia się nie tylko do poprawy poziomu życia ludzi, ale także pozostawia swój ślad w środowisku wodnym. Szczególną uwagę należy zwrócić na estrogeny, które jako jedne z hormonów steroidowych mają istotny wpływ na rozwój mózgu, rozrodczości i kości człowieka. Ich nadmiar może mieć jednak wpływ na wady wrodzone, nieprawidłowy rozwój płciowy, problemy z układem nerwowym i immunologicznym, a także nowotwory zarówno u mężczyzn, jak i u kobiet. Stwierdzono, że estrogeny są jednym z typowych związków zaburzających gospodarkę hormonalną (Endocrine Disrupting Compounds EDCs) znajdujących się w środowisku wodnym. Pomimo, że występują w niewielkich stężeniach są szeroko badane ze względu na stosunkowo wysoką aktywność estrogenową. W ściekach wykrywane są cztery estrogeny, w tym trzy naturalne (17 $\beta$ -estradiol (E2), estron (E1) i estriol (E3)) oraz jeden syntetyczny (17 $\alpha$ -etynyloestradiol (EE2)). Znaczne zagrożenie dla środowiska wodnego, jak również dla ludzi wykazują zwłaszcza (E2) i (EE2), które są szeroko stosowane w syntetycznych lekach estrogenowych i estrogenowej terapii zastępczej i zostały wymienione jako substancje priorytetowe w propozycji zmiany dyrektyw europejskich w zakresie polityki wodnej. Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków są niestety niewystarczające i generują problem powstawania niebezpiecznych i trudnych do zagospodarowania półproduktów. Dlatego też, w ostatnich latach intensywnie poszukuje się nowych, efektywniejszych, a przede wszystkim przyjaznych dla środowiska metod usuwania zanieczyszczeń w tym estrogenów. W związku z tym alternatywą i uzupełnieniem dla klasycznych metod stały się procesy zaawansowanego utleniania (Advanced Oxidation Processes), do których należy m.in. proces fotokatalizy. Metoda ta jest przyjazna dla środowiska i spełnia założenia „zielonej chemii”. Do prowadzenia procesu fotokatalizy wykorzystuje się tlen z powietrza, a także energię pochodzącą ze światła słonecznego, a zastosowany fotokatalizator jest nietoksyczny. Metoda jest zgodna z zasadami zielonej chemii, gdyż nie wymaga stosowania rozpuszczalników czy innych szkodliwych substancji chemicznych. W wyniku fotokatalitycznych procesów powstają rodniki hydroksylowe, które posiadają bardzo wysoki potencjał oksydacyjno-redukcyjny, dzięki czemu są w stanie utlenić trudno biodegradowalne zanieczyszczenia do prostych związków nieorganicznych, takich jak CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. TiO<sub>2</sub> stał się obiecującym materiałem, który jest szeroko stosowany w procesach fotokatalitycznych. W czystej postaci jest nietoksycznym, bezbarwnym ciałem stałym o wysokiej stabilności chemicznej i fizycznej. Charakteryzuje się doskonałymi właściwościami optycznymi i elektronicznymi. W przyrodzie występuje w trzech odmianach polimorficznych: anatazu, rutylu i brukitu. W wyniku syntezy TiO<sub>2</sub> najczęściej syntetyzowany jest nanokrystaliczny anataz, natomiast rutyl otrzymywany jest w wysokich temperaturach i charakteryzuje się dużym rozmiarem krystalitów, co jest niekorzystne dla aktywności fotokatalitycznej. Aktywność TiO<sub>2</sub> zależy od jego właściwości fizykochemicznych, takich jak skład fazowy, struktura krystaliczna, powierzchnia właściwa, wielkość krystalitów czy ilość grup hydroksylowych. Wiadomo również, że ważną rolę odgrywa wartość energii przerwy wzbronionej. Oznacza to, że anataz może być aktywowany jedynie przez promieniowanie w zakresie UV, co ogranicza jego praktyczne zastosowanie. Z drugiej strony rutyl może być aktywowany w zakresie widzialnym, ale wykazuje znacznie słabszą aktywność niż anataz ze względu na szybszą rekombinację. Wysoka temperatura przygotowania rutylu przyczynia się z kolei do zmniejszenia powierzchni co można uznać za wadę tych próbek.

Biorąc powyższe pod uwagę, podstawowym celem projektu jest przygotowanie i charakterystyka innowacyjnych nanomateriałów otrzymanych na bazie nanokrystalicznego rutylu ditlenku tytanu (TiO<sub>2</sub>) z grafenem lub krzemionką (SiO<sub>2</sub>). Zakłada się, że połączenie zalet tych związków przyczyni się do otrzymaniem fotokatalizatorów o zwiększonej adsorpcji i fotoaktywności w procesie fotoutleniania estrogenów, zwłaszcza w świetle widzialnym. Ponadto zaletą modyfikacji grafenem i SiO<sub>2</sub> jest spowolnienie procesu rekombinacji par elektron-dziura. Celem pośrednim projektu będzie rozszerzona i systematyczna charakterystyka przygotowanych fotokatalizatorów oraz określenie wpływu parametrów modyfikacji na właściwości fizykochemiczne oraz fotokatalityczne nowych nanomateriałów. Ważnym celem będzie zbadanie pośrednich produktów rozkładu i zaproponowanie mechanizmów degradacji. W kontekście tego projektu określona zostanie również stabilność fotokatalityczna otrzymanych materiałów, oparta na cyklicznym fotoutlenianiu estrogenów. Nowością będzie również wykorzystanie badań TRMC (Time Resolved Microwave Conductivity) do badania czasu życia nośników ładunku.