

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL** (11) **241352**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **437875**

(22) Data zgłoszenia: **14.05.2021**

(51) Int.Cl.

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania adsorbentu haloizytowo-węglowego na bazie prekursora węglowego z celulozy rozpuszczonej w odczynniku Schweizera do adsorpcji ftalanu dibutyłu z fazy ciekłej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
17.01.2022 BUP 03/22

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
19.09.2022 WUP 38/22

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO
W KIELCACH, Kielce, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PIOTR M. SŁOMKIEWICZ, Warszawa, PL
LAURA FRYDEL, Kielce, PL
BEATA SZCZEPANIK, Kielce, PL**

PL 241352 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania adsorbentu haloizytowo-węglowego na bazie prekursora węglowego z celulozy rozpuszczonej w odczynniku Schweizera do adsorpcji ftalanu dibutyłu z fazy ciekłej.

Ftalan dibutyłu należy do grupy ftalanów, stosowanych szeroko jako plastyfikatory poprawiające trwałość i elastyczność tworzyw sztucznych oraz jako dodatki do produkcji papieru, tuszy, farb czy kosmetyków (Tsang P.k., Fang Z., Liu H., Chen X., *Kinetics of adsorption of di-n-butyl phthalate (DBF) by four different granule-activated carbons*, *Frontiers of Chemistry in China*, 3, (2008), 288–293).

Podstawową funkcją ftalanu dibutyłu jest zwiększanie elastyczności i zmękczenie tworzyw sztucznych. Związek ten znalazł zastosowanie jako plastyfikator w lakierach nitrocelulozowych, materiałach wybuchowych, paliwach rakietowych, elastomerach, klejach, tuszach drukarskich, utrwalcaczach perfum czy lakierach do paznokci oraz jako rozpuszczalnik do żywic i olejów zapachowych i środków do smarowania tekstyliów. Jest on również składnikiem repelentów na owady. Zmiękczone i zwiększające elastyczność tworzyw sztucznych działanie ftalanu dibutyłu powoduje, że znalazł on również zastosowanie w tworzywach sztucznych stosowanych podczas produkcji płaszczy przeciwdeszczowych, zasłon prysznicowych, wnętrz samochodów, a nawet opakowań do żywności (Wallace D. R., *Encyclopedia of Toxicology (Second Edition)*, Elsevier, USA, 2005).

Estry kwasu o-ftalowego są powszechnie obecne w środowisku, ze względu na ich szerokie zastosowanie (Bartulewicz J., Bartulewicz B., Gawłowski J., Niedoziński J., *Gas Chromatographic Determination of o-Phthalic Acid Esters in Source Emissions*, *Chemia Analityczna (Warsaw)*, 41, (1996), 753–762). Większość ftalanów, w tym również ftalan dibutyłu, przedostaje się do środowiska na skutek powolnego uwalniania tych związków z tworzyw sztucznych i innych produktów, zawierających w swoim składzie ftalany.

Ftalany w produktach tych nie są związane kowalencyjnie, ale przez słabe oddziaływania van der Waalsa lub wodorowe, i w warunkach dużej ekspozycji i wysokich temperatur mogą dyfundować z powierzchni ciała stałego do powietrza, wody lub osadu (Staples C. A., *Phthalate Esters in The Handbook of Environmental Chemistry*, 3(Q), Springer-Verlag, Niemcy, 2003, 1–2, Gu S i in., *Comparative Toxicity of the Plasticizer Dibutyl Phthalate to Two Freshwater Algae*, *Aquatic Toxicology*, 191, (2017), 122–130). Wykazano również obecność tego związku w rzekach powierzchniowych Afryki na poziomie sięgającym nawet ok. 10 mg/dm³ (*Comparative Toxicity of the Plasticizer Dibutyl Phthalate to Two Freshwater Algae*, *Aquatic Toxicology*, 191, (2017), 122–130).

Wprowadzenie ftalanów do gleb i możliwe wchłanianie tych związków przez rośliny budzi obawy, ponieważ związki te są potencjalnie mutagenne (Giam C. S., Atlas E., Powers M. A., Leonard J. E., *Phthalic Acid Esters in The Handbook of Environmental Chemistry*, 3(C), Springer Verlag, Berlin 1984, 67–142), rakotwórcze (Kluwe W. M., McConnel E. E., Huff J. E., Haseman J. K., Douglas J. P., Hartwell W.V., *Carcinogenicity Testing of Phthalate Esters and Related Compounds by the National Toxicology Program and the National Cancer Institute*, *Environmental Health Perspectives*, 45, (1982), 129–133) i hepatotoksyczne (Seth P.K., *Hepatic Effects of Phthalate Esters*, *Environmental Health Perspectives*, 45, (1982), 27–34).

Przeprowadzone badania potencjalnego toksycznego wpływu ftalanu dibutyłu na organizmy wykazały, że związek ten może wykazywać działanie teratogenne i zaburzenia behawioralne u kurcząt (Abdul-Ghani S., Yanai J., Abdul-Ghani R., Pinkas A., Abdeen Z., *The teratogenicity and behavioral teratogenicity of di(2-ethylhexyl) phthalate (DEPH) and di-butyl Phthalate (DBP) in a chick model*, *Neurotoxicology and Teratology*, 34, (2012), 56–62) oraz szczurów (Farzanehfard V., Naderi N., Kobarfard F., Faizi M., *Determination of dibutyl phthalate neurobehavioral toxicity in mice*, *Food and Chemical Toxicology*, 94, (2016), 221–226).

Do najczęściej stosowanych metod usuwania ftalanu dibutyłu zalicza się: metody biologiczne, zaawansowane procesy utleniania oraz adsorpcję (Yang G.C.C, Tang P.L., *Removal of phthalates and pharmaceuticals from municipal wastewater by graphene adsorption proces*, *Water Science and Technology*, 73, (2016), 2268–2274). Adsorpcja jest skuteczną metodą usuwania ftalanów ze środowiska. Najczęściej stosowanymi adsorbentami ftalanów z fazy wodnej były dotychczas: modyfikowane i niemodyfikowane węgle aktywne, nanorurki węglowe, adsorbenty polimerowe, biomasa otrzymana z osadu czynnego, chitozan oraz adsorbenty mineralne, np. montmorylonit. Ze względu na wysoką hydrofobowość ftalanu dibutyłu, węgiel aktywny nie jest skutecznym adsorbentem do usuwania tego zanieczyszczenia. Zdolności adsorpcyjne węgli aktywnych w stosunku do ftalanu dibutyłu

można zwiększyć poprzez ich modyfikację, lecz wiąże się to z dodatkowymi kosztami. (Julinova M., Slavik R., *Removal of phthalates from aqueous solution by different adsorbents: A short review*, Journal of Environmental Management, 94, (2012), 13–24).

Alternatywą dla węgla aktywnych są minerały ilaste, do których należy haloizyt. Haloizyt to naturalny adsorbent o dużej powierzchni właściwej i porowatości, dobrych zdolnościach adsorpcyjnych i dużej odporności chemicznej w szerokim zakresie pH, jednak jego zdolności usuwania zanieczyszczeń organicznych, w tym ftalanów, są ograniczone (Grabka D., Raczyńska-Żak M., Czech K., Słomkiewicz P.M., Jóźwiak M.A., *Modified halloysite as an adsorbent for prometryn from aqueous solutions*, Applied Clay Science, 114, (2015), 321–329). Właściwości haloizytu wciąż nie mogą konkurować z właściwościami węgla aktywnego, dlatego konieczne jest zmodyfikowanie powierzchni haloizytu, w celu poprawienia właściwości adsorpcyjnych. Kompozyty haloizytowo-węglowe łączą zalety haloizytu i węgla aktywnych i mogą stanowić nową grupę skutecznych adsorbentów ftalanów z fazy wodnej (Wu X. i in., *Synthesis and adsorption properties of halloysite/carbon nanocomposites and halloysite-derived carbon nanotubes*, Applied Clay Science, 119, (2016), 284–293).

Celuloza należy do polisacharydów i jest powszechnie występującym naturalnym polimerem. Nie rozpuszcza się w wodzie, a jednym ze znanych odczynników rozpuszczających celulozę jest odczynnik Schweizera.

Odczynnik ten stanowi roztwór wodorotlenku diakwatraaminamiedzi(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}$, który otrzymuje się przez rozpuszczenie wodorotlenku miedzi(II) w stężonym roztworze wodnym amoniaku (Heinze T., *Cellulose: Structure and Properties in Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*, Advances in Polymer Science, 271, Springer, Szwajcaria, 2015, 1–52).

Znany jest sposób wytwarzania adsorbentu haloizytowo-węglowego na bazie prekursora węglowego z celulozy rozpuszczonej w odczynniku Cross-Bewana do adsorpcji triklosanu z fazy ciekłej opisany w zgłoszeniu patentowym P. 436502.

Rozwiązanie to polega na rozpuszczaniu celulozy w chlorku cynku(II) w 37% (wag.) kwasie solnym i mieszaniu z odżelazioną zwietrzeliną haloizytową. Następnie całość poddaje się karbonizacji w atmosferze azotu. W rozwiązaniu tym nie ma wzmianki, czy podczas karbonizacji są usuwane z mieszaniny jony cynku oraz czy otrzymany adsorbent jest użyteczny do adsorpcji ftalanu dibutyli z wody.

Celem tego wynalazku jest opracowanie metody otrzymywania kompozytu haloizytowo-węglowego ze zwietrzeliny haloizytowej i celulozy mikrokryształicznej do usuwania ftalanu dibutyli z wody.

Sposób wytwarzania kompozytu haloizytowo-węglowego do adsorpcji ftalanu dibutyli z fazy ciekłej, w którym stosuje się adsorbent na bazie 20 części wagowych odżelazionej zwietrzeliny haloizytowej i prekursora węglowego otrzymanego z 20 części wagowych celulozy mikrokryształicznej rozpuszczonej w odczynniku Schweizera, przy czym odczynnik Schweizera otrzymany został przez rozpuszczenie osadu wodorotlenku miedzi(II), będącego produktem reakcji siarczanu(VI) miedzi(II) i wodorotlenku sodu w 200 cm³ 25% wag. roztworu wody amoniakalnej, poprzez mieszanie całości z szybkością 120 obrotów/minutę przez 24 godziny, następnie przesączaniu i suszeniu w przez 20 godzin temperaturze 100°C, mieleniu i karbonizacji w atmosferze azotu od 25°C do 180°C z przyrostem temperatury 0,5°C/min, w stałej temperaturze 180°C przez 1 godzinę 30 minut, a następnie od 180°C do 500°C z przyrostem temperatury 2°C/min i w stałej temperaturze 500°C przez 1 godzinę charakteryzuje się tym, że po ochłodzeniu 22 części wagowe karbonizatu miesza się z 24 częściami wagowymi wody i po 24 godzinach przesączaniu i suszeniu w przez 10 godzin temperaturze 100°C wygrzewa się w atmosferze azotu od 25°C do 600°C z przyrostem temperatury 0,5°C/min i w stałej temperaturze 600°C przez 2 godziny.

Zaletą wynalazku jest wykorzystanie zwietrzeliny haloizytowej i celulozy mikrokryształicznej do usuwania ftalanu dibutyli z wody. Nośnikiem w tym kompozycie haloizytowo-węglowym jest naturalny i tani minerał – haloizyt. Nowością rozwiązania jest wymywanie wodą jonów miedzi z karbonizatu po pierwszym etapie karbonizacji i ponowna karbonizacja karbonizatu w atmosferze azotu.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

W otrzymanym, przez rozpuszczenie powstałego, w reakcji siarczanu(VI) miedzi(II) i wodorotlenku sodu, osadu wodorotlenku miedzi(II) w 200 cm³ 25% (wag.) roztworu wody amoniakalnej, o odczynniku Schweizera, rozpuszcza się 20 części wagowych celulozy mikrokryształicznej, dodaje się 20 części wagowych odżelazionej zwietrzeliny haloizytowej i miesza się przez 24 godziny z szybkością 120 obrotów/minutę. Następnie taką mieszaninę sączy się, suszy w temperaturze 100°C przez 20 godzin i karbonizuje się w atmosferze azotu od temperatury 25°C do 180°C z narostem 0,5°C/min i utrzymaniem w temperaturze 180°C przez 1 godzinę 30 minut, a następnie od 180°C do 500°C z narostem 2°C/min

i utrzymuje się w temperaturze 500°C przez 1 godzinę. Po ochłodzeniu 22 części wagowe karbonizatu miesza się z 24 częściami wagowymi wody i po 24 godzinach, przesączaniu i suszeniu w przez 10 godzin temperaturze 100°C wygrzewa się w atmosferze azotu od 25°C do 600°C z przyrostem temperatury 0,5°C/min i w stałej temperaturze 600°C przez 2 godziny.

Wodno-metanolowy roztwór ftalanu dibutyli o stężeniu 20 mg/dm³ dodano do 0,2 g otrzymanego kompozytu haloizytowo-węglowego zgodnie z przedstawioną wyżej preparatyką adsorbentu. Roztwór ftalanu dibutyli mieszano z zsyntezowanym adsorbentem przez 24 godziny aż do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej. Stopień usuwania ftalanu dibutyli z wody wyniósł ok. 95,5%.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania kompozytu haloizytowo-węglowego do adsorpcji ftalanu dibutyli z fazy ciekłej, w którym stosuje się adsorbent na bazie 20 części wagowych odżelazionej zwietrzliny haloizytowej i prekursora węglowego otrzymanego z 20 części wagowych celulozy mikrokryształicznej rozpuszczonej w odczynniku Schweizera, przy czym odczynnik Schweizera otrzymany został przez rozpuszczenie osadu wodorotlenku miedzi(II), będącego produktem reakcji siarczanu(VI) miedzi(II) i wodorotlenku sodu w 200 cm³ 25% wag. roztworu wody amoniakalnej, poprzez mieszanie całości z szybkością 120 obrotów/minutę przez 24 godziny, następnie przesączaniu i suszeniu w przez 20 godzin temperaturze 100°C, mieleniu i karbonizacji w atmosferze azotu od 25°C do 180°C z przyrostem temperatury 0,5°C/min, w stałej temperaturze 180°C przez 1 godzinę 30 minut, a następnie od 180°C do 500°C z przyrostem temperatury 2°C/min i w stałej temperaturze 500°C przez 1 godzinę **znamienny tym**, że po ochłodzeniu 22 części wagowe karbonizatu miesza się z 24 częściami wagowymi wody i po 24 godzinach, przesączaniu i suszeniu w przez 10 godzin temperaturze 100°C wygrzewa się w atmosferze azotu od 25°C do 600°C z przyrostem temperatury 0,5°C/min i w stałej temperaturze 600°C przez 2 godziny.