

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **236533**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **430715**

(22) Data zgłoszenia: **30.07.2015**

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło wydzielenie:
413337

(51) Int.Cl.

B82Y 30/00 (2011.01)

B01J 20/282 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 103/10 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

(54)

Nanokompozyt i sposób jego wytwarzania

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

13.02.2017 BUP 04/17

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

25.01.2021 WUP 02/21

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA KRAKOWSKA
IM. TADEUSZA KOŚCIUSZKI, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARCIN BANACH, Górka Stogniowska, PL
JOLANTA PULIT-PROCIAK, Kraków, PL
PAWEŁ STAROŃ, Kraków, PL
ANITA STAROŃ, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Magdalena Krekora

PL 236533 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nanokompozyt z nanocząstkami srebra oraz sposób jego wytwarzania.

Z uwagi na rosnące znaczenie nanotechnologii i coraz większą ilość możliwych zastosowań suspensji nanocząstek metalicznych, jak np. nanosrebra, rozwój technologii ich usuwania ze środowiska naturalnego jest konieczny w celu zmniejszenia potencjalnej ekotoksyczności produktów zawierających nanometale, w szczególności nanosrebro. W związku ze zwiększającym się globalnym zapotrzebowaniem na materiały nanometryczne stopień przenikania nanocząstek, zwłaszcza metalicznych, do środowiska naturalnego z roku na rok wzrasta. Może to skutkować negatywnym oddziaływaniem nanomateriałów na organizmy żywe. Co więcej ocena zanieczyszczenia środowiska nanocząstkami stanowi duże wyzwanie natury technicznej. Stopień oddziaływania nanocząstek na środowisko naturalne jest uzależniony od różnorodnych czynników pogodowych, takich jak temperatura lub wilgotność powietrza. Procesy te są długotrwałe, jednak należy być świadomym, iż raz uwolnione do środowiska nanocząstki w istocie stanowią trwałe zanieczyszczenie powietrza, wód, gleby, flory i fauny. Nanomateriały mogą się przedostać do organizmów żywych w wyniku zachodzenia procesów wchodzących w cykl łańcucha troficznego. Na przykład, nanosrebro będące składnikiem kremów do opalania trafia do wód, z których w łatwy sposób może przedostać się do planktonu, który stanowi jedno z pierwszych ogniw łańcucha pokarmowego. Literatura donosi, iż bioakumulujące się nanocząstki srebra negatywnie wpływają na efektywność oddychania okoni eurazjatyckich. Wyniki badań ujawniły, iż ekspozycja tych ryb na nanosrebro powoduje osłabienie tolerancji na niedobór tlenu. Ocenie poddano również skutki oddziaływania nanosrebra na zarodki danio przegowanego. Zaobserwowano, iż wzrost stężenia srebra, które wahało się od 0,03 do 1,55 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ wyzwała jego większą aktywność toksyczną, co przejawia się zwiększoną śmiertelnością zarodków. Pięćdziesięcioprocentową śmiertelność odnotowano przy stężeniu nanosrebra równym 1,18 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, przy czym średnia średnica jego cząstek wynosiła 9 nm. Pomimo faktu, że mechanizm toksycznego oddziaływania nanosrebra na ryby nie jest do końca poznany, zespół sugeruje, iż bezpośrednią przyczyną anomalii może być wywoływany przez nanocząstki srebra stres oksydacyjny.

W związku z zachodzącymi negatywnymi zmianami w ekosystemach wynikających z obecności nanocząstek srebra, ważne jest, aby zapobiegać przedostawaniu się nanometali do środowiska naturalnego, a także usuwać bioakumulujące się nanocząstki, zwłaszcza z wód powierzchniowych i gruntowych.

Obecnie poznane technologie przemysłowe nie opisują eliminacji nanocząstek metalicznych z wód. Niemniej, jednak przykładem odwołującym się do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska wodnego może być sposób pozbywania się z niego metali ciężkich. Metale ciężkie, takie jak miedź, cynk lub kadm stanowią poważny problem środowiskowy. Występują one głównie w ściekach, skąd przedostają się do środowiska wodnego, w wyniku czego stanowią bezpośrednie zagrożenie dla organizmów wodnych. Jednym ze sposobów ich usuwania jest ich kompleksowanie za pomocą substancji wiążącej metale.

Znany jest na przykład z opisu patentowego US6139751 sposób kompleksowania metali ciężkich za pomocą biodegradowalnej substancji o strukturze fruktanów. Substancje te zawierają oligo- i polisacharydy oraz terminalnie wbudowaną cząsteczkę glukozy.

W opisie patentowym CA2354388C podano sposób oczyszczania ścieków zawierających metale ciężkie, w którym wykorzystuje się związki siarkowe. Substancje te wiążą metale ciężkie generując wytrącenie nierozpuszczalnego w wodzie osadu, który w następnej kolejności jest oddzielany od ścieków. Nośnikiem związków siarkowych jest ruchome złożo piasku. Autorzy podają, iż wytrąceniu ulegają zwłaszcza siarczki antymonu, kadmu, miedzi i cynku.

Autorzy opisu patentowego US5007965 podają, iż efektywnym i bezpiecznym sposobem usuwania metali ciężkich oraz jonów ze ścieków jest zastosowanie materiału zawierającego tlenek wapnia, cement oraz dodatek chlorków potasu, magnezu, wapnia, kobaltu, kwasu cytrynowego i siarczanu sodu. Wysoki stopień porowatości uzyskanego materiału wpływa na swobodne wniknięcie zanieczyszczeń do wnętrza porów, co jest podstawą procesu.

W opisie patentowym EP1322415A1 podano np. metodę zastosowania dolomitu jako substancji adsorbującej zanieczyszczenia ściekowe. W celu zwiększenia jego właściwości adsorbujących (porowatości) wygrzewa się go w wysokiej temperaturze (800°C), a następnie przemywa roztworem odpowiedniej substancji (np. buforem boraksowym). Proces ten ma na celu usunięcie z powierzchni dolo-

mitu głównie tlenków magnezu. Tak przetworzony dolomit stanowi efektywny adsorbent związków azotanowych i fosforanowych stanowiących zanieczyszczenie środowiska wodnego.

Autorzy opisu patentowego CN102621258A podają sposób zastosowania dolomitu jako adsorbentu metali ciężkich, zwłaszcza związków chromu zanieczyszczających zbiorniki wodne. Autorzy podają, iż stopień adsorpcji w przypadku chromu (III) sięga 95% oraz 5% w przypadku chromu (VI). Metoda oczyszczania jest efektywna, szybka i niewymagająca znacznych nakładów technologicznych.

Jednocześnie srebro nanocząsteczkowe jest jednym z wiodących czynników biobójczych. Właściwości te są uwarunkowane zwiększonym stosunkiem pola powierzchni nanocząstek do objętości, przez co mają one większy kontakt z mikroorganizmami.

Znany jest, na przykład, z opisu patentowego CN101786777B sposób unieszkodliwiania odpadów domowych lub odchodów zwierzęcych. Autorzy podają, iż odpady należy potraktować mieszaniną zawierającą m.in. dwutlenek tytanu, nanocząstki srebra, cement portlandzki, kwas fosforowy, węglan magnezu, zeolity, tlenek wapnia, popiół lotny i nadtlenek wodoru. W dowolnym typie mieszadła odpady należy dokładnie wymieszać z opracowaną kompozycją i następnie powstałą masę uformować w produkt o pożądanym kształcie i stopniu granulacji. Produkt może być stosowany jako suchy nawóz lub sztuczna gleba. Autorzy podają, iż zastosowanie nanocząstek srebra zapewnia warunki sterylizująco-dezodoryzujące. Taka obróbka odpadów domowych lub odchodów zwierzęcych pozwala na oszczędność czasu, siły roboczej, miejsca i energii potrzebnych do ich konwencjonalnego zagospodarowania.

Autorzy opisu patentowego EP0459003A1 podają sposób wytwarzania kompozycji o właściwościach antymikrobiologicznych i dezodorujących polegający na dokładnym zmieszaniu przynajmniej jednego związku należącego do grupy organoalkoksylanów, wypełnienia w postaci silikażelu, zeolitów, węgla aktywnego, tlenku metalu lub tytanianu potasu, dodatku antymikrobiologicznego w postaci soli srebra, miedzi lub cynku, wody i alkoholu. Powstałą mieszaninę, w celu jej utwardzenia, wygrzewa się w temperaturze 100–300°C w czasie 5–60 minut. Autorzy podają, iż produkt może znaleźć zastosowanie m.in. w przemyśle rolniczym i rybołówstwie.

Nieoczekiwanie okazało się, że możliwe jest opracowanie prostej metody wytwarzania nanokompozytu przydatnego do odkażania i deodoryzacji.

Nanokompozyt zawierający wapień dolomityczny i nanocząstki srebra według wynalazku zawiera wapień dolomityczny, który zawiera powyżej 50% mas. węglanu wapnia oraz poniżej 20% mas. dolomitu. Uziarnienie wapienia dolomitycznego wynosi od 0,075 do 1,5 mm. Nanokompozyt zawiera od 1000 do 4000 mg/kg nanocząstek srebra. Nanokompozyt według wynalazku posiada właściwości dezynfekujące i dezodoryzujące.

Przedmiotem wynalazku jest także sposób wytwarzania powyższego nanokompozytu. Sposób wytwarzania nanokompozytu zawierającego wapień dolomityczny i nanocząstki srebra w procesie usuwania z roztworów wodnych nanocząstek srebra lub jonów srebra prowadzony w układzie dynamicznym albo statycznym według wynalazku charakteryzuje się tym, że roztwór miesza się z rozdrobnionym wapieniem dolomitycznym albo roztwór przepuszcza się przez złożę sorpcyjne zawierające wapień dolomityczny, przy czym wapień dolomityczny zawiera powyżej 50% mas. węglanu wapnia i poniżej 20% mas. dolomitu, natomiast temperatura procesu sorpcji wynosi od 10 do 80°C, a po zakończeniu procesu sorpcji złożę sorpcyjne suszy się albo separuje się części stałe z roztworu i je suszy, przy czym w przypadku usuwania z roztworu jonów srebra dodaje się do roztworu związek o właściwościach stabilizujących i redukujących albo reduktor i stabilizator.

Związek o właściwościach stabilizujących i redukujących albo reduktor i stabilizator powinno się dodać po zakończeniu sorpcji, a przed przystąpieniem do osuszania nośnika. Dodaje się je w celu otrzymania nanocząstek z jonów srebra połączonych z sorbentem.

Pod pojęciem „roztwór wodny” należy rozumieć także zawiesinę czy ścieki zawierające nanocząstki srebra bądź jony srebra. Dolomit można opisać jako węglan wapnia i magnezu o wzorze sumarycznym $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Występuje on jako minerał, towarzyszący złożom kruszcowym. Dolomit ziarnisty, występując w większych masach twarży skałę, zwaną dolomitem właściwym, obok której wyróżniono i drugi typ skalny, tzw. wapień dolomityczny, który jest skałą złożoną z kalcytu i dolomitu (10–50%).

Stosunek masy złoża do masy roztworu wynosi od 0,01 do 0,1. Uziarnienie wapienia dolomitycznego wynosi od 0,075 do 1,5 mm. Wapień dolomityczny zawiera powyżej 50% mas. węglanu wapnia. Wapień dolomityczny zawiera poniżej 20% mas. dolomitu. Gęstość nasypowa złoża sorpcyjnego wynosi od 0,4 do 0,6 kg/dm³. Porowatość całkowita złoża sorpcyjnego wynosi od 75 do 90%. Proces sorpcji prowadzi się w czasie od 5 do 180 minut. Stężenie nanocząstek metali w roztworze

wodnym wynosi od 5 do 500 mg/dm³. Temperatura procesu sorpcji wynosi od 10 do 80°C. Stężenie wodnego roztworu jonów srebra wynosi od 2×10⁻⁴ do 5×10⁻³ mol/dm³. Korzystnie pH ustala się na poziomie od 8 do 12. Korzystnie pH ustala się roztworem wodnym wodorotlenku sodu. Stężenie wodorotlenku sodu wynosi od 0,01 do 0,1 mol/dm³.

Stosunek molowy reduktora do jonów srebra przyjmuje wartość od stechiometrycznej do pięciokrotnie większej. Stosunek molowy stabilizatora do jonów srebra wynosi od 0,1:1,0 do 5,0:1,0. Stosunek molowy związku o właściwościach stabilizujących i redukujących do jonów srebra wynosi od 0,1:1,0 do 1,0:1,0. Stężenie wodnego roztworu związku o właściwościach stabilizujących i redukujących albo redukujących albo stabilizujących wynosi od 1,0×10⁻⁵ do 5,0×10⁻² mol/dm³.

Sposób według wynalazku pozwala nie tylko wytworzyć nanokompozyt, ale także usunąć nanosrebro już we wstępnym etapie oczyszczania ścieków i dodatkowo ograniczyć jego wpływ na osad czynny oczyszczalni. Natomiast sam nośnik z osadzonymi na nim nanocząstkami metalu (nanokompozyt) może zostać wykorzystany jako dodatek o właściwościach biobójczych i dezynfekujących do ściółki w hodowli drobiu. Może też być zastosowany jako dezynfektant w hodowli zwierząt, a także jako wypełniacz tworzyw sztucznych, farb, lakierów, tynków, fug, komponentu filtrów stosowanych w oczyszczalniach ścieków, basenach, oczkach wodnych oraz filtrów powietrza oraz jako środek dezodoryzujący i antymikrobiologiczny w zakładach utylizacji odpadów.

Przedmiot wynalazku ilustrują następujące przykłady:

Przykład 1

Proces sorpcji nanocząstek srebra na wapieniu dolomitycznym przeprowadzono w układzie dynamicznym. Do 500 cm³ zawiesiny nanocząstek srebra o średnim rozmiarze cząstek 60 nm i stężeniu 45 mg/dm³ dodano 10 g wapienia dolomitycznego o uziarnieniu od 0,075 do 1,5 mm, gęstości nasypowej 0,52 kg/dm³, porowatości całkowitej 82%, zawartości węgla wapnia 63% i dolomitu 8%. Proces sorpcji prowadzono w temperaturze 25°C przy ciągłym mieszaniu przez 80 min. Po procesie złożę odseparowano od roztworu. Przeprowadzone analizy stężenia srebra w roztworze wykazały, że na 1 g adsorbentu zaadsorbowało się 2,5 mg nanocząstek srebra. Złożę sorpcyjne po wysuszeniu stanowi nanokompozyt wapień dolomityczny-nanocząstki srebra.

Przykład 2

Proces sorpcji jonów srebra na wapieniu dolomitycznym przeprowadzono w układzie dynamicznym. Do 500 cm³ roztworu wodnego azotanu srebra o stężeniu 5·10⁻⁴ mol/dm³ dodano 15 g wapienia dolomitycznego o uziarnieniu od 0,075 do 1,5 mm, gęstości nasypowej 0,52 kg/dm³, porowatości całkowitej 82%, zawartości węgla wapnia 63% i dolomitu 8%. Proces sorpcji prowadzono w temperaturze 25°C przy ciągłym mieszaniu przez 15 min. Następnie do układu wprowadzono 55 cm³ roztworu wodnego kwasu taninowego, jako substancji o właściwościach redukujących i stabilizujących, o stężeniu 9·10⁻⁴ mol/dm³. Proces mieszania prowadzono przez 15 min. Następnie za pomocą 0,1 mol/dm³ NaOH dokonano korekty pH do wartości 9,0. Po odseparowaniu części stałych od roztworu i ich wysuszeniu otrzymano nanokompozyt wapień dolomityczny-nanocząstki srebra.

Przykład 3

Sorpcję nanocząstek srebra o średnim rozmiarze 60 nm na wapieniu dolomitycznym przeprowadzono metodą dynamiczną z wykorzystaniem zawiesiny wodnej nanocząstek o stężeniu 190 mg/dm³. Do 100 cm³ zawiesiny wprowadzono 5 g wapienia dolomitycznego i mieszano przez 60 minut. Na sorbencie osadziło się 0,37% nanocząstek srebra w stosunku do masy złoża. Otrzymany nanokompozyt poddano wymywaniu nanocząstek w wodzie dejonizowanej. W tym celu 1 g nanokompozytu wprowadzono do 20 ml wody i mieszano przez 60 minut. W wyniku procesu wymyciu uległo zaledwie 6% z zaadsorbowanych wcześniej nanocząstek srebra. Badania skuteczności dezodoryzującej nanokompozytu przeprowadzono z wykorzystaniem ścieku z przemysłu mięsnego o zawartości suchej masy 16%. Do 500 g ścieku wprowadzono 10 g nanokompozytu. Tak przygotowaną mieszaninę zamknięto i przechowywano w 20°C przez 168 godzin. Dokonano pomiarów odorymetrycznych. W wyniku przeprowadzonych pomiarów oznaczono 52 jz/m³ analizowanego gazu, co stanowi 2,20% LJZ oznaczonych w próbie kontrolnej nie zawierającej nanokompozytu wapień dolomityczny-nanosrebro (2355 jz/m³).

Zastrzeżenia patentowe

1. Nanokompozyt zawierający wapień dolomityczny i nanocząstki srebra, gdzie wapień dolomityczny zawiera powyżej 50% mas. węglanu wapnia oraz poniżej 20% mas. dolomitu.
2. Nanokompozyt według zastrz. 1, **znamienny tym**, że uziarnienie wapienia dolomitycznego wynosi od 0,075 do 1,5 mm.
3. Nanokompozyt według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zawiera od 1000 do 4000 mg/kg nanocząstek srebra.
4. Sposób wytwarzania nanokompozytu zawierającego wapień dolomityczny i nanocząstki srebra w procesie usuwania z roztworów wodnych nanocząstek srebra lub jonów srebra, prowadzony w układzie dynamicznym albo statycznym, **znamienny tym**, że roztwór miesza się z rozdrobnionym wapieniem dolomitycznym albo roztwór przepuszcza się przez złożę sorpcyjne zawierające wapień dolomityczny, przy czym wapień dolomityczny zawiera powyżej 50% mas. węglanu wapnia i poniżej 20% mas. dolomitu, natomiast temperatura procesu sorpcji wynosi od 10 do 80°C, a po zakończeniu procesu sorpcji złożę sorpcyjne suszy się albo separuje się części stałe z roztworu i je suszy, przy czym w przypadku usuwania z roztworu jonów srebra dodaje się do roztworu związek o właściwościach stabilizujących i redukujących albo reduktor i stabilizator.
5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosunek masy złoża do masy roztworu wynosi od 0,01 do 0,1.
6. Sposób według zastrz. 4 albo 5, **znamienny tym**, że uziarnienie wapienia dolomitycznego wynosi od 0,075 do 1,5 mm.
7. Sposób według dowolnego z zastrz. od 4 do 6, **znamienny tym**, że gęstość nasypowa złoża sorpcyjnego wynosi od 0,4 do 0,6 kg/dm³.
8. Sposób według dowolnego z zastrz. od 4 do 7, **znamienny tym**, że porowatość całkowita złoża sorpcyjnego wynosi od 75 do 90%.
9. Sposób według dowolnego z zastrz. od 4 do 8, **znamienny tym**, że proces sorpcji prowadzi się w czasie od 5 do 180 minut.
10. Sposób według dowolnego z zastrz. od 4 do 9, **znamienny tym**, że stężenie nanocząstek metali w roztworze wodnym wynosi od 5 do 500 mg/dm³.
11. Sposób według dowolnego z zastrz. od 4 do 10, **znamienny tym**, że stężenie wodnego roztworu jonów srebra wynosi od 2×10^{-4} do 5×10^{-3} mol/dm³.
12. Sposób według dowolnego z zastrz. od 4 do 11, **znamienny tym**, że pH ustala się na poziomie od 8 do 12.
13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że pH ustala się roztworem wodnym wodorotlenku sodu.
14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stężenie wodorotlenku sodu wynosi od 0,01 do 0,1 mol/dm³.
15. Sposób według dowolnego z zastrz. od 4 do 14, **znamienny tym**, że stosunek molowy reduktora do jonów srebra przyjmuje wartość od stechiometrycznej do pięciokrotnie większej.
16. Sposób według dowolnego z zastrz. od 4 do 15, **znamienny tym**, że stosunek molowy stabilizatora do jonów srebra wynosi od 0,1:1,0 do 5,0:1,0.
17. Sposób według dowolnego z zastrz. od 4 do 16, **znamienny tym**, że stosunek molowy związku o właściwościach stabilizujących i redukujących do jonów srebra wynosi od 0,1:1,0 do 1,0:1,0.
18. Sposób według dowolnego z zastrz. od 4 do 17, **znamienny tym**, że stężenie wodnego roztworu związku o właściwościach stabilizujących i redukujących albo redukujących albo stabilizujących wynosi od $1,0 \times 10^{-5}$ do $5,0 \times 10^{-2}$ mol/dm³.