

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **235362**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **410386**

(51) Int.Cl.
C02F 1/62 (2006.01)

(22) Data zgłoszenia: **04.12.2014**

(54) **Zastosowanie biosorbentu w postaci proszku zawierającego inulinę do oczyszczania środowisk wodnych z metali ciężkich, fenolu i pierwiastków radioaktywnych oraz sposób usuwania takich związków chemicznych z użyciem tego proszku**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
06.06.2016 BUP 12/16

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.06.2020 WUP 08/20

(73) Uprawniony z patentu:

**UNIWERSYTET MARII
CURIE-SKŁODOWSKIEJ, Lublin, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**MARIUSZ TRYTEK, Janów Lubelski, PL
MAREK MAJDAN, Lublin, PL
AGNIESZKA GŁADYSZ-PŁASKA, Lublin, PL**

PL 235362 B1

Opis wynalazku

Zastosowanie biosorbentu w postaci proszku zawierającego inulinę do oczyszczania środowisk wodnych z metali ciężkich, fenolu i pierwiastków radioaktywnych oraz sposób usuwania takich związków chemicznych z użyciem tego proszku.

Przedmiotem wynalazku jest zastosowanie biosorbentu w postaci proszku zawierającego inulinę pochodzenia roślinnego, zwłaszcza z bulw słonecznika bulwiastego (topinambura), dalii lub cykorii, do oczyszczania środowisk wodnych skażonych związkami metali ciężkich, fenolami czy też związkami radioaktywnymi oraz sposób usuwania takich związków chemicznych z użyciem tego biosorbentu.

Usuwanie metali i związków organicznych występujących w zbiornikach wodnych, jest bardzo ważne z punktu widzenia problemów zdrowotnych i ekologicznych.

Znanych jest wiele metod eliminacji ze środowiska wodnego zwłaszcza związków uranu i innych metali takich jak, kadm, ołów, rtęć, mangan, żelazo, chrom, kobalt, nikiel, cynk, metodami membranowymi, jonowymiennymi, ekstrakcyjnymi, strąceniowymi czy też sorpcyjnymi.

Metody sorpcyjne z użyciem wymienniczy jonowych opartych na glinokrzemianach, tlenkach metali, węgla aktywnym czy materiałach pochodzenia biologicznego, znane są między innymi z publikacji jak np., Bachmaf S., Planer-Friedrich B., Merkel B.J., *Radiochim. Acta*, 96, 359–366, 2008; Payne T.E., *University of New South Wales, School of Civil and Environmental Engineering*, 1999; Camtakan Z., Erenturk S.A., Yusan S.D., *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Vol.31, No.4, 536–543, 2011; A. Shiertz, H. Zanker, *Environmental Pollution*, 157, Issue 4, 1088–1094, 2009; Sule Aytas, D. Alkim Turkozu, Cem Gok, *Desalination* 280, Issues 1–3, 354–362, 2011.

Znane z literatury – Cem Gok, Sule Aytas, *Journal of Hazardous Materials*, 168, Issue 1, 2009, Pages 369–375 oraz opisu patentowego AU2011201389 – biosorbenty, to sole kwasu alginowego pozyskiwane z alg morskich oraz sorbenty na bazie bakterii z rodzaju *Bacillus*, których użycie wymaga kilkuetapowej hodowli bakteryjnej, a następnie chemicznej modyfikacji za pomocą polietyloiminy i glutałdehydu jako czynnika sieciującego. Procedury te obniżają zdolności adsorpcyjne żywych komórek i zwiększają koszty biopreparatu.

Jak wykazuje praktyka, sposoby oczyszczania roztworów wodnych z użyciem wymienionych sorbentów nie gwarantują dostatecznej skuteczności. Dodatkowo, metody otrzymywania samych sorbentów są kosztowne, przebiegają wieloetapowo, wymagają uprzedniej obróbki lub syntezy, nierzadko z wykorzystaniem substancji nieprzyjaznych dla środowiska.

Przykładowo, znane ze zgłoszeń patentowych P.319283, P.326595, P.333517, P.386617, P. 391084, czy też opisów patentowych PL 184176, 192229, 195491, 209047, sposoby usuwania metali z roztworów wodnych, zwłaszcza niklu czy chromu, przebiegają metodami strąceniowymi wymagającymi w dalszym etapie utylizacji wtórnych odpadów albo elektrokinetycznej segregacji związków metali z osadu w specjalnym reaktorze. Z kolei znane z opisu patentowego US6139751B karboksyfruktany jako sorbenty metali ciężkich, to syntetyczne, zmodyfikowane pochodne kompleksujące inuliny, będące złożonymi związkami chemicznymi uzyskiwanymi wieloetapowymi sposobami chemicznymi z użyciem substratów o różnej toksyczności, jak np. disiarczek węgla, cyjanoborowodorek sodu, dichlorometan czy pirydyna. Sposoby oczyszczania środowisk wodnych z użyciem sorbentów chemicznych, krzemionek, silikażeli czy materiałów pochodzenia biologicznego jak m.in. drożdże, algi, bakterie, różnego rodzaju rośliny, charakteryzują się różnym stopniem wydajności ściśle powiązaniem z warunkami procesu sorpcji, różnorodnością gatunkową i ilością związków metali czy radioizotopów, ich form w połączeniach organicznych i nieorganicznych, czasem sorpcji, a w przypadku sorbentów z materiałów pochodzenia biologicznego, ich dostępności, stanu fizjologicznego i odporności genetycznej drobnoustrojów na metale czy odpady radioaktywne.

Mimo, iż znane są różne metody sorpcyjne usuwania ze środowisk wodnych różnych związków chemicznych, poszukiwane są wciąż bardziej efektywne, ekologiczne i tańsze sposoby. Dotyczy to zwłaszcza nowych, bardziej dostępnych i lepszych materiałów sorpcyjnych pochodzenia biologicznego. Prowadząc różnorodne badania z użyciem wysuszonych i sproszkowanych bulw topinambura, cykorii oraz dalii, nieoczekiwanie okazało się, że w wodnym środowisku, wykazują one zdolności sorpcyjne w stosunku do związków zawierających jony metali ciężkich i pierwiastków promieniotwórczych, czy też związków organicznych.

Biorąc pod uwagę fakt, iż bulwy oraz kłącza słonecznika bulwiastego, cykorii oraz korzenie dalii zawierają duże ilości inuliny, dającej się łatwo pozyskiwać ze względu na to, iż jest ona rozpuszczalna w ciepłej wodzie i wytrąca się z roztworu w niskich temperaturach (0°C), prowadzono dalsze badania

dokumentujące nowe zastosowanie takiego biosorbentu, będącego przedmiotem niniejszego wynalazku.

Inulina łac. *Inulinum*, to polisacharyd o masie cząsteczkowej ok. 5000 Da i wzorze 1, z grupy fruktooligosacharydów (fruktanów), zbudowany z około 30–35 cząsteczek β -D-fruktozy połączonych wiązaniami β -2,1-glikozydowymi w nierozgałęziony łańcuch z jedną terminalnie położoną cząsteczką glukozy.

Jak dotychczas, inulina znalazła powszechne zastosowanie w technologii żywienia – jako środek zastępujący tłuszcz w produktach cukierniczych i surowiec do otrzymywania syropu wysokofruktozowego – substytutu cukru – dodawanego do żywności, zwłaszcza pieczywa, dżemów i marynat, produktów mlecznych, deserów mrożonych, napojów gazowanych i niegazowanych, sosów sałatkowych itp.; w medycynie – w diagnostyce chorób nerek przy określaniu szybkości filtracji w kłębuszkach nerkowych; w dietetyce – jako preparat wspomagający odchudzanie i probiotyk stymulujący wzrost korzystnej mikroflory przewodu pokarmowego (głównie *Bifidobacterium*) redukujący toksyczne metabolity i powodująca obniżenie poziomu cholesterolu oraz lipidów w surowicy krwi czy też jako dodatek do środków czystości.

Istotą wynalazku jest zastosowanie biosorbentu w postaci proszku zawierającego inulinę otrzymywanego z bulw topinambura, cykorii lub dalii do oczyszczania środowisk wodnych z metali ciężkich, fenolu i pierwiastków radioaktywnych.

Przedmiotem wynalazku jest również sposób usuwania metali ciężkich, fenolu i pierwiastków radioaktywnych z użyciem tego biosorbentu polegający na tym, że proszku używa się w ilości zawierającej minimum 3 g czystej inuliny na 1 litr wodnego roztworu o stężeniu poszczególnych sorbowanych związków rzędu 10^{-5} do 10^{-3} M.

Z uwagi na fakt, iż proszkowe biosorbenty inulinowe nie są toksyczne i praktycznie nie wykazują rozpuszczalności w wodzie, mogą one mieć zastosowanie w domowych oczyszczalniach i stacjach uzdatniania wody. Mogą również służyć do oczyszczania jezior i stawów hodowlanych, a także oczyszczalni ścieków przemysłowych o stosunkowo niewielkim stężeniu usuwanych jonów.

Wynalazek i jego działanie przedstawiono poniżej, na wybranych przykładach pozyskiwania proszków zawierających inulinę i sposobu ich zastosowania do usuwania ze środowiska wodnego jonów uranowych, chromianowych kadmu i niklu i fenolu, w warunkach laboratoryjnych, nie wyczerpując bynajmniej wszystkich źródeł pozyskania inuliny oraz jej zastosowania jako sorbentu.

P r z y k ł a d 1

Bulwy dalii umyto wodą, wysuszono i pokrojono w kostkę o rozmiarach ok. 1 cm^3 , a następnie zliofilizowano w temperaturze -40°C , po czym zmielono uzyskując proszek 3 o średnicy granulatu ok. 0,1 mm. W sproszkowanych bulwach oznaczono ilość czystej inuliny metodą enzymatyczną z użyciem enzymu – inulinazy. 0,5 g proszku zawierającego 0,33 g inuliny wsypano do 100 ml wodnego roztworu zawierającego jony uranowe o stężeniu molowym $5 \cdot 10^{-5}$ M. Po 6 godzinach kontaktowania obu faz w temperaturze pokojowej 22°C oznaczono jony uranowe w oczyszczonym roztworze. Uzyskano prawie 20% wydajności adsorpcji.

P r z y k ł a d 2

Z bulw topinambura stosując metodę opisaną w przykładzie 1, uzyskano proszek 1 w którym oznaczono zawartość inuliny.

0,5 g proszku zawierającego 0,315 g czystej inuliny wsypano do 100 ml wodnego roztworu zawierającego jony uranowe o stężeniu molowym $5 \cdot 10^{-4}$ M. Po 6 godzinach kontaktowania obu faz w temperaturze pokojowej 22°C , oznaczono jony uranowe w oczyszczanym roztworze. Uzyskano prawie 60% wydajność adsorpcji jonów uranowych.

P r z y k ł a d 3

0,5 g proszku 1 otrzymanego jak w przykładzie 2 i zawierającego 0,315 g czystej inuliny, wsypano do 100 ml wodnego roztworu zawierającego jony chromianowe o stężeniu molowym $3 \cdot 10^{-4}$ M. Po 6 godzinach kontaktowania fazy stałej i wodnej w warunkach opisanych w przykładzie 1, uzyskano prawie 19% wydajność adsorpcji jonów chromianowych na użytym biosorbencie.

P r z y k ł a d 4

Z bulw topinambura, metodą z przykładu 1, otrzymano proszek 2, w którym oznaczono zawartość inuliny. 0,5 g proszku zawierającego 0,305 g czystej inuliny, wsypano do 100 ml wodnego roztworu zawierającego jony chromianowe o stężeniu molowym 10^{-3} M. Po 6 godzinach kontaktowania fazy stałej i wodnej w warunkach opisanych w przykładzie 1, uzyskano prawie 26% wydajność adsorpcji jonów chromianowych.

Przykład 5

0,5 g proszku 1 otrzymanego w przykładzie 2, zawierającego 0,315 g czystej inuliny, wsypano do 100 ml wodnego roztworu zawierającego jony niklu o stężeniu molowym $1 \cdot 10^{-4}$ M. Po 4 godzinach kontaktowania obu faz w warunkach opisanych w przykładzie 1, uzyskano 98,1% wydajność adsorpcji jonów niklu na użytym biosorbencie.

Przykład 6

Z bulw cykorii stosując metodę opisaną w przykładzie 1, uzyskano proszek 4, w którym oznaczono zawartość inuliny. 0,5 g proszku 4 zawierającego 0,28 g czystej inuliny wsypano do 100 ml wodnego roztworu jonów niklu o stężeniu molowym $5 \cdot 10^{-5}$ M. Po 4 godzinach kontaktowania obu faz w warunkach opisanych w przykładzie 1, uzyskano 100% wydajność adsorpcji jonów niklu na użytym biosorbencie.

Przykład 7

0,5 g proszku 2 otrzymanego w przykładzie 4, zawierającego 0,305 g czystej inuliny, wsypano do 100 ml wodnego roztworu zawierającego jony kadmu o stężeniu molowym $5 \cdot 10^{-5}$ M. Po 4 godzinach kontaktowania obu faz w warunkach opisanych w przykładzie 1, uzyskano 100% wydajność adsorpcji jonów kadmu na użytym biosorbencie.

Przykład 8

0,5 g proszku 3 otrzymanego w przykładzie 1, o zawartości czystej inuliny 0,33 g, wsypano do 100 ml wodnego roztworu jonów kadmu o stężeniu molowym $1 \cdot 10^{-4}$ M. Po 4 godzinach kontaktowania obu faz w warunkach opisanych w przykładzie 1 uzyskano 92,2% wydajność adsorpcji jonów kadmu na użytym biosorbencie.

Przykład 9

0,5 g proszku 4 otrzymanego w przykładzie 6, zawierającego 0,28 g czystej inuliny wsypano do 100 ml wodnego roztworu fenolu o stężeniu molowym $3 \cdot 10^{-4}$ M. Po 4 godzinach kontaktowania obu faz w warunkach opisanych w przykładzie 1, uzyskano 12,5% wydajność adsorpcji fenolu na użytym biosorbencie.

Przykład 10

0,5 g proszku 2 otrzymanego w przykładzie 4, zawierającego 0,305 g czystej inuliny, wsypano do 100 ml wodnego roztworu fenolu o stężeniu molowym $5 \cdot 10^{-5}$ M. Po 6 godzinach kontaktowania obu faz w warunkach opisanych w przykładzie 1 uzyskano 35% wydajność adsorpcji fenolu na użytym biosorbencie.

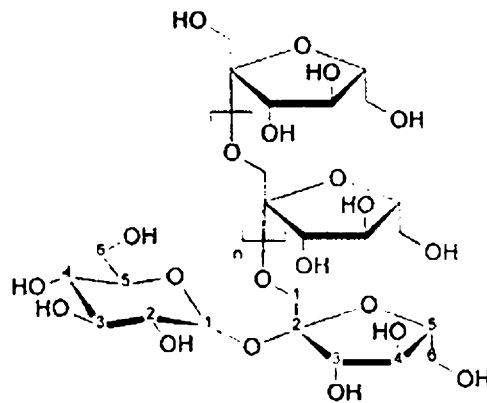
Dla końcowego oznaczenia jonów uranu (VI), kadmu (II), chromu (VI) i niklu (II) i fenolu, po 4 lub 6 godzinnej adsorpcji w temperaturze 22°C przy obrotach 170/min w wyżej opisanych przykładach, z oczyszczanych roztworów pobierano próbki i następnie wykonywano oznaczenie jonów metodami spektrofotometrycznymi.

Wyniki przemawiające za skutecznością wynalazku przedstawiono na rysunku na którym: fig. 1 przedstawia adsorpcję uranu(VI), fig. 2 – adsorpcję chromu(VI), fig. 3 – adsorpcję niklu, fig. 4 – adsorpcję kadmu a fig. 5 – adsorpcję fenolu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zastosowanie biosorbentu w postaci proszku zawierającego inulinę otrzymanego z bulw topinambura, cykorii lub dalii do oczyszczania środowisk wodnych z metali ciężkich, fenolu i pierwiastków radioaktywnych.
2. Sposób usuwania metali ciężkich, fenolu i pierwiastków radioaktywnych z użyciem biosorbentu w postaci proszku zawierającego inulinę otrzymanego z bulw topinambura, cykorii lub dalii **znamienny tym**, że zliofilizowany proszek, używa się w ilości zawierającej minimum 3 g czystej inuliny na 1 litr wodnego roztworu o stężeniu poszczególnych sorbowanych związków chemicznych rzędu 10^{-5} do 10^{-3} M.

Rysunki



Wzór 1

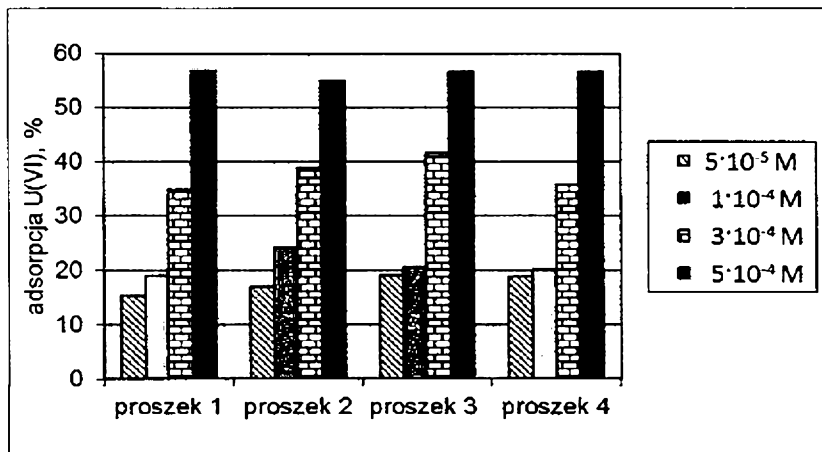


Fig. 1

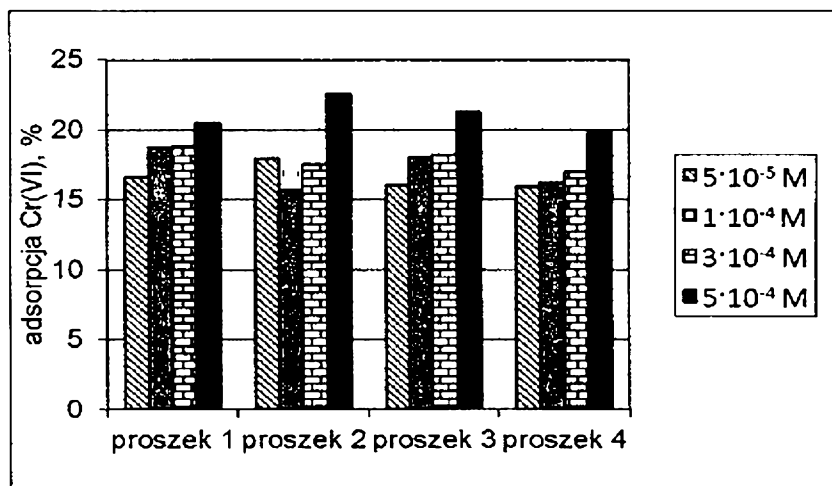


Fig. 2

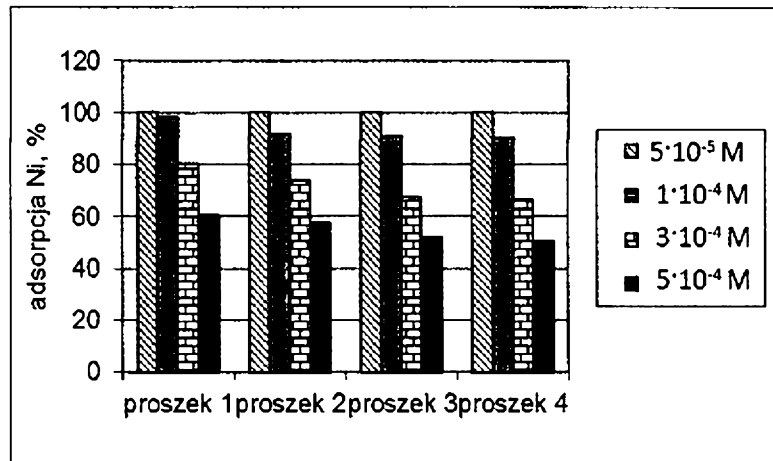


Fig. 3

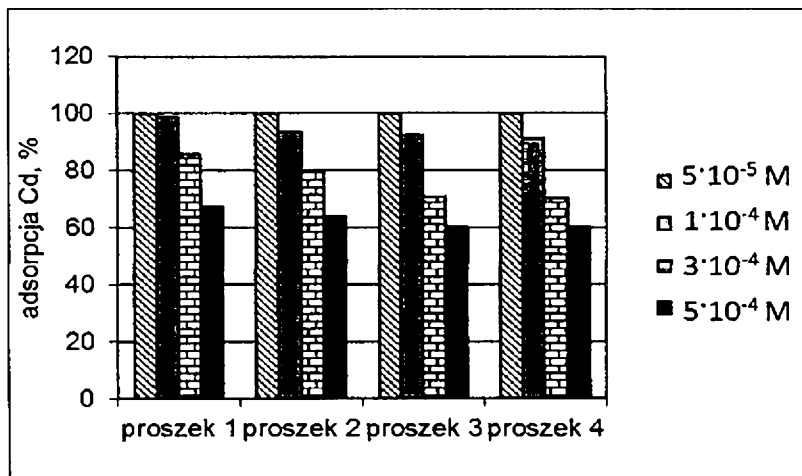


Fig. 4

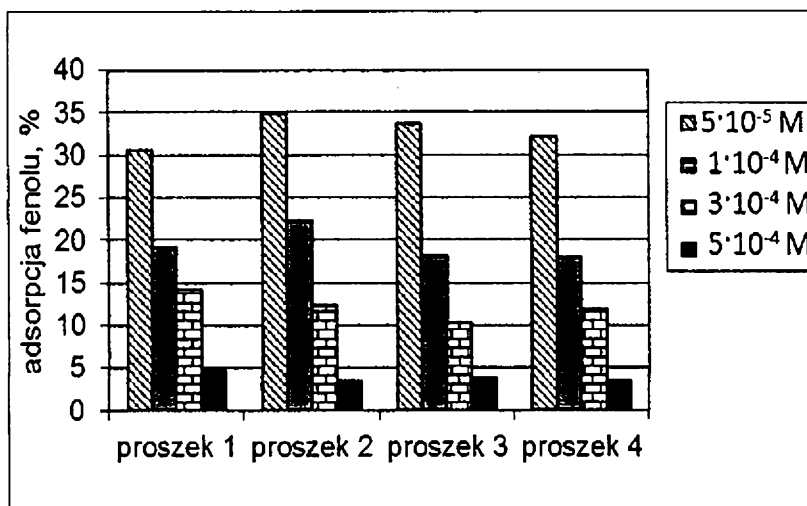


Fig. 5