

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234931**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **424872**

(22) Data zgłoszenia: **14.03.2018**

(51) Int.Cl.

C05G 3/00 (2006.01)

C05D 9/02 (2006.01)

C05F 1/00 (2006.01)

(54)

Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego z mikroelementem

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

10.09.2018 BUP 19/18

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

18.05.2020 WUP 05/20

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

DAWID SKRZYPCZAK, Wrocław, PL

ANNA WITEK-KROWIAK, Wrocław, PL

DARIA PODSTAWCZYK, Jelcz-Laskowice, PL

ANNA DAWIEC-LIŚNIEWSKA, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka

PL 234931 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania granulatu kompozytowego wzbogaconego w mikroelement, zawierającego rozdrobniony biosorbent w postaci skorupki jaj immobilizowanych w matrycy polimerowej. Wytworzony granulak kompozytowy wykazuje właściwości kontrolowanego uwalniania mikroelementu do środowiska, tym samym znajduje zastosowanie w przemyśle nawozowym.

Nawozy są jednym z najważniejszych produktów przemysłu agrochemicznego. Są one stosowane w celu zapewnienia odpowiedniej ilości makro- i mikroelementów roślinie. Ze względu na zbyt duże nawożenie upraw pojawiło się wiele ograniczeń związanych z ich użyciem. Około połowa stosowanych nawozów, w zależności od stanu gleby, jest uwalniana do środowiska. Powoduje to w dużym stopniu zanieczyszczenia wód gruntowych, a także może negatywnie wpływać na plony. Alternatywą dla konwencjonalnych metod nawożenia, są nawozy o kontrolowanym uwalnianiu składników odżywczych. Spowolnione uwalnianie składników uzyskuje się poprzez powlekanie granulatu polimerami, ale także poprzez unieruchamianie składników odżywczych w matrycy polimerowej.

Dotychczas procesy sorpcji z wykorzystaniem biomasy stosowano głównie w celu usuwania jonów metali z roztworów wodnych. Jednak ze względu na ich bogactwo mineralne i możliwość ich wzbogacania, znalazły one również zastosowanie w przemyśle nawozowym. W publikacji Górecka H, Chojnacka K, Górecki H. The application of ICP-MS and ICP-OES in determination of micro-nutrients in wood ashes used as soil conditioners. *Talanta*. 2006;70(5):950–956. przedstawiono możliwość wykorzystania popiołów drzewnych jako znakomitego środka odkwaszającego i poprawiającego właściwości gleby.

Biosorbenty posiadają duże możliwości związane z sorpcją mikroelementów. Ponad to jedną z najbardziej obiecujących możliwości zwiększenia wydajności sorpcji biosorbentów jest zamknięcie biomasy w strukturach polimerowych, tj. np. alginian sodu. Dzięki uwięzieniu biomasy w strukturach żelowych, oprócz ww. korzyści, uzyskuje się właściwości wolniejszego uwalniania związanych mikroelementów.

W publikacji: Chojnacka K., Biosorption of Cr(III) ions by eggshells, *J Hazard Mater*. 2005; 121(1–3):167–173, przedstawiono badania związane z usuwaniem jonów chromu(III) z roztworów wodnych, z wykorzystaniem skorupki jaj, które jako odpad z przemysłu rolno-spożywczego stanowiły tanią alternatywę dla powszechnie stosowanych sorbentów, tj. węgla aktywnego. Natomiast Mathab i współautorzy (2012) zaproponowali użycie skorupki jaj jako sorbentu do usuwania, z roztworu wodnego, jonów ołowiu, kadmu oraz miedzi. Natomiast w publikacji Šillerová H, Komárek M, Liu C, Poch J, Villaescusa I. Biosorbent encapsulation in calcium alginate: Effects of process variables on Cr(VI) removal from solutions. *Int J Biol Macromol*. 2015;80:260–270 zaproponowano użycie jako sorbentu jonów chromu(VI) odpadów z winogron, które zamknięto w matrycy z alginianu wapnia. Udowodniono, że unieruchomiony sorbent w alginianie wapnia wykazał dużo większe właściwości sorpcyjne jonów chromu(VI), niż ten znajdujący się w stanie wolnym.

W niemieckim zgłoszeniu patentowym DE4117234 (A1) przedstawiono sposób wytwarzania kapsulek kompozytowych z wykorzystaniem alginianu sodu, sieciowanych za pomocą chlorku wapnia oraz sorpcji jonów metali ciężkich na wytworzonych strukturach. Ze zgłoszenia patentowego KR20130003113 (A) znany jest sposób wytwarzania kompozytów żelowych z syntetycznym, bądź też naturalnym wapniem, w tym skorupki jaj, będących źródłem wapnia. W zgłoszeniu patentowym CN101601991 (A) przedstawiono sposób wytwarzania kompozytów złożonych ze skórek grejpfruta, alginianu sodu oraz żelatyny, a także sorpcji jonów ołowiu na otrzymanych strukturach hydrożelowych. W kolejnym chińskim zgłoszeniu CN102583741 (A) przedstawiono metodę wytwarzania struktury o spowolnionym uwalnianiu węgla, gdzie jako nośnika użyto alginianu sodu, zaś źródło węgla skrobię.

W zgłoszeniu patentowym CN106565913 (A) przedstawiono sposób wytwarzania nawozu o spowolnionym uwalnianiu mocznika zabsorbowanego na żywicy na bazie celulozy; jako matrycy użyto alginianu sodu, a mieszaninę sieciowano w chlorku wapnia. W chińskim zgłoszeniu patentowym CN106699483 (A) ujawniono sposób wytwarzania nawozu o spowolnionym uwalnianiu, który jest wytwarzany przez zmieszanie alginianu sodu z mocznikiem oraz fosforanem amonu. Roztwór sieciowano w chlorku wapnia, następnie suszono. Dodatkowo po wysuszeniu powlekano rozpyłowo makromolekularną strukturą sieciową słomy pszennej – kwasu poliakrylanu/kwasu huminowego. Natomiast w zgłoszeniu CN104291900 (A) zaprezentowano nawóz organiczny o kontrolowanym uwalnianiu elementów, który jest wzbogacony o substancje odżywcze, na bazie piasku kwarcowego oraz alginianu sodu.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania granulatu kompozytowego składającego się z alginianu sodu, karboksymetylocelulozy oraz skorupki jaj, wzbogaconego w mikroelement ;polegający na tym, że w pierwszym etapie wytwarza się kompozyt z alginianu sodu o stężeniu 1–10%, karboksymetylocelulozy o stężeniu 0,1–2% i skorupki jaj o stężeniu 1–20% ,w roztworze sieciującym w postaci chlorku wapnia, a następnie prowadzi się etap sorpcji mikroelementu Cu(II) bezpośrednio na wytworzonym kompozycie.

Korzystnie stężenie alginianu sodu wynosi 5%.

Korzystnie stężenie karboksymetylocelulozy wynosi 1%.

Korzystnie stężenie skorupki jaj w kompozycie wynosi 10%.

Korzystnie stężenie mikroelementu w trakcie sorpcji mieści się w zakresie 200–2000 ppm, najkorzystniej 1000 ppm.

Korzystnie pH roztworu użytego do wzbogacania mieści się w granicach 3–6.

Odmiana sposobu wytwarzania granulatu kompozytowego składającego się z alginianu sodu, karboksymetylocelulozy oraz skorupki jaj i wzbogaconego w mikroelement, polega na tym, w pierwszym etapie prowadzi się sorpcję mikroelementu Cu(II) na skorupkach jaj o stężeniu 1–20%, a następnie zamyka się wzbogacone skorupki jaj w kompozycie złożonym z alginianu sodu o stężeniu 1–10% oraz karboksymetylocelulozy o stężeniu 0,1–2% w roztworze sieciującym w postaci chlorku wapnia.

Korzystnie stężenie alginianu sodu wynosi 5%.

Korzystnie stężenie karboksymetylocelulozy wynosi 1%.

Korzystnie stężenie wzbogaconych skorupki jaj w kompozycie wynosi 10%.

Korzystnie stężenie mikroelementu w trakcie sorpcji mieści się w zakresie 200–2000 ppm, najkorzystniej 1000 ppm.

Korzystnie pH roztworu użytego do wzbogacania mieści się w granicach 3–6.

Otrzymany według sposobów według wynalazku granulaty kompozytowe posiada właściwości spowolnionego uwalniania mikroelementu.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest bliżej w przykładach wykonania.

Przykład 1

1. Przygotowanie biomasy:

Skorupki jaj przemyto wodą destylowaną w celu usunięcia zanieczyszczeń. Następnie skorupki suszono w temperaturze pokojowej. Po wysuszeniu rozdrobniono do rozmiarów < 0,45 mm.

2. Przygotowanie matrycy polimerowej:

Alginian sodu rozpuszczono w wodzie destylowanej w temperaturze 50°C , w stosunku wagowym 5:95. Następnie dodano karboksymetylocelulozę, stanowiącą 1% wagowy przygotowanego roztworu.

3. Przygotowanie roztworu sieciującego:

0,2 M roztwór chlorku wapnia uzyskano przez rozpuszczenie chlorku wapnia w wodzie destylowanej.

4. Przygotowanie roztworu zawierającego jony miedzi:

Siarczan miedzi rozpuszczono w wodzie destylowanej. Stężenie jonów miedzi wynosiło 1000 ppm. Dodawano kwas solny oraz wodorotlenek sodu w celu uzyskania pH 5.

5. Przygotowanie granulatu:

Do przygotowanego roztworu w punkcie 2 dodano biomasę przygotowaną w punkcie 1, w stosunku 1:9. Mieszano na mieszadle magnetycznym. Kolejno wkraplano przygotowaną mieszaninę do roztworu sieciującego, przygotowanego w punkcie 3. Kompozyty sieciowano przez 24 godziny, po czym przemyto wodą destylowaną.

6. Sorpcja jonów miedzi:

Do 1 l roztworu przygotowanego w punkcie 4 odważono 5 g kapsulek przygotowanych w punkcie 5. Wytrząsano na wytrząsarce przez 24 godziny. Kompozyty wzbogacone jonami miedzi przemyto wodą destylowaną. Suszono w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Kompozyt wykazywał właściwości spowolnionego uwalniania mikroelementu.

Przykład 2

1. Przygotowanie wzbogaconej biomasy:

Do 1 l roztworu przygotowanego w analogiczny sposób jak w przykładzie 1, w punkcie 4, dodano 10 g biomasy, przygotowanej w analogiczny sposób jak w przykładzie 1, w punkcie 1. Roztwór z sorbentem wytrząsano na wytrząsarce przez 24 godziny. Po tym czasie roztwór przesączono, a wzbogaconą biomasę wysuszono w suszarce w temperaturze 40°C.

2. Przygotowanie granulatu:

Do roztworu przygotowanego w analogiczny sposób jak w przykładzie 1, w punkcie 2, dodano wzbogaconą biomasę, przygotowaną w punkcie 1, w stosunku 1:9. Mieszano na mieszadle magnetycznym. Następnie wkraplano do roztworu sieciującego, przygotowanego w analogiczny sposób jak w przykładzie 1, w punkcie 3. Kompozyty sieciowano przez 24 godziny, po czym przemyto wodą destylowaną. Suszono w temperaturze pokojowej przez 48 godzin. Kompozyt wykazywał właściwości spowolnionego uwalniania mikroelementu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego składającego się z alginianu sodu, karboksymetylocelulozy oraz skorupki jaj, wzbogaconego w mikroelement, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie wytwarza się kompozyt z alginianu sodu o stężeniu 1–10%, karboksymetylocelulozy o stężeniu 0,1–2% i skorupki jaj o stężeniu 1–20%, w roztworze sieciującym w postaci chlorku wapnia, a następnie prowadzi się etap sorpcji mikroelementu Cu(II), bezpośrednio na wytworzonym kompozycie.
2. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie alginianu sodu wynosi 5%.
3. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie karboksymetylocelulozy wynosi 1%.
4. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie skorupki jaj w kompozycie wynosi 10%.
5. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stężenie mikroelementu w trakcie sorpcji mieści się w zakresie 200–2000 ppm.
6. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stężenie mikroelementu w trakcie sorpcji wynosi 1000 ppm.
7. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pH roztworu użytego do wzbogacania mieści się w granicach 3–6.
8. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego składającego się z alginianu sodu, karboksymetylocelulozy oraz skorupki jaj, wzbogaconego w mikroelement, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie prowadzi się sorpcję mikroelementu Cu(II) na skorupkach jaj o stężeniu 1–20%, a następnie zamyka się wzbogacone skorupki jaj w kompozycie złożonym z alginianu sodu o stężeniu 1–10% oraz karboksymetylocelulozy o stężeniu 0,1–2% w roztworze sieciującym w postaci chlorku wapnia.
9. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stężenie alginianu sodu wynosi 5%.
10. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stężenie karboksymetylocelulozy wynosi 1%.
11. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stężenie wzbogaconych skorupki jaj w kompozycie wynosi 10%.
12. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stężenie mikroelementu w trakcie sorpcji mieści się w zakresie 200–2000 ppm.
13. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stężenie mikroelementu w trakcie sorpcji wynosi 1000 ppm.
14. Sposób wytwarzania granulatu kompozytowego według zastrz. 8, **znamienny tym**, że pH roztworu użytego do wzbogacania mieści się w granicach 3–6.