

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

307 022

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C09K 17/50 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2016-555**
(22) Přihlášeno: **12.09.2016**
(40) Zveřejněno: **15.11.2017**
(Věstník č. 46/2017)
(47) Uděleno: **04.10.2017**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **15.11.2017**
(Věstník č. 46/2017)

(56) Relevantní dokumenty:
Daniela C. Marcano, Improved Synthesis of Graphene Oxide, ACS Nano, July 2010, 4(8), p. 4806-4814; Jingchun Tang, Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal, Bioresource Technology, November 2015, vol. 196, p.355-363; Ming Zhang, Synthesis, characterization and environmental implications of graphene-coated biochar, Science of The Total Environment, October 2012, vol. 435-436, p. 567-572.
CZ 2014-546 A3; CN 105056897 A.

(73) Majitel patentu:
AIVOTEC s.r.o., Kroměříž, CZ
Vendula Jüttnerová, Ostrava, Třebovice, CZ

(72) Původce:
Ing. et Ing. Karel Klouda, CSc., Ph.D., M.B.A.,
Praha 4, CZ
Ing. Petra Roupčová, Olomouc, CZ

(74) Zástupce:
Ing. Libor Markes, patentový zástupce, Grohova
54, 602 00 Brno

(54) Název vynálezu:
**Materiál na bázi biocharu a způsob jeho
přípravy**

(57) Anotace:
Popisuje se materiál na bázi biocharu a grafen oxidu, vhodný zejména jako absorbent či katalyzátor, tvořený kompozitem biocharu a grafen oxidu připraveným společnou oxidací směsi grafitu k biocharu v poměru hmotností 1:2 až 3:1, má na svém povrchu vázány hydroxylové funkční skupiny. Způsob přípravy tohoto materiálu spočívá v tom, že se smísí biochar a grafit a směs se podrobí působení kyseliny sírové a dusičnanu alkalického kovu, následně se přidá manganistan draselný a směs se ponechá v těchto oxidačních podmínkách po dobu alespoň 12 hodin, poté se směs podrobí působení peroxidu vodíku v kyselém prostředí, následně se ze směsi odstraní síranové ionty a pH se upraví na neutrální, s výhodou promýváním vodou, odstředováním a dekantací.

CZ 307022 B6

Materiál na bázi biocharu a způsob jeho přípravy

Oblast techniky

Předkládaný vynález se týká materiálu na bázi biocharu, vhodného jako absorpčního materiálu, například pro remediaci půd a vod, nebo pro antimikrobiální použití. Materiál je formulovatelný do tvaru fólie.

Dosavadní stav techniky

Biochar je produkt získaný pyrolýzou odpadní biomasy. Přípravuje se suchou pyrolýzou za omezeného nebo žádného přístupu vzduchu při teplotách v rozmezí 300 až 600 °C. nebo hydrotermální pyrolýzou při teplotách kolem 200 °C.

Biochar je porézní uhlíkatý produkt s kompaktním hydrofobním jádrem, převážně aromatické struktury, opláštěným skořápkou vykazující hydrofilní vlastnosti, nesoucí kyslíkaté funkční skupiny. Možná využití biocharu zahrnují remediaci půd a vod, použití jako adsorbent pro anorganické a organické polutanty použití jako heterogenní katalyzátor, použití jako superkapacitátor a mnoho dalších.

Fyzikálně chemické vlastnosti biocharu se upravují a dále zlepšují pro různá konkrétní použití modifikacemi. Modifikace lze provádět před nebo během pyrolýzy, nebo po pyrolýze. Modifikace mohou být chemické, které vedou k změně povrchových funkčních skupin, např. oxidace, sulfonace, amidace, reakcí s dalšími monomery či oligomery za vzniku kompozitních materiálů. Dále se provádějí fyzikální modifikace, zahrnující smísení s dalšími složkami, sonikace, turbo mletí.

Liu a kol. (RSC Adv. 2016. 6. 24314–24319) připravili nanokompozitní materiály obsahující biochar a uhlíkové nanotrubky (biochar–PySA–CNT) nebo grafen oxid (biochar–PySA–GO) modifikací biomasy uhlíkovými nanotrubkami nebo grafen oxidem a následnou pyrolýzou při 600 °C. Tento materiál je ve vodní suspenzi dobré sorpční vlastnosti vůči Pb(II) a Cd(II), ale nachází se jen ve formě částic.

Z CN 105055897 A je znám kompozitní materiál tvořený biocharem modifikovaným grafen oxidem, přičemž grafen oxid je na biochar vázán prostřednictvím chitosanu. Kyselý roztok chitosanu se smíchá s grafen oxidem a do roztoku se přidá biochar. Výsledný kompozit má vysokou sorpční schopnost, zejména vůči Pb(II). Neumožňuje však vytvořit fólii.

Existuje stálá potřeba hledání nových materiálů, zejména na bázi zpracování odpadních produktů, které jsou vhodné jako adsorbenty pro remediaci vod a půd či jako katalyzátory, s dobře reprodukovatelnou strukturou a ve formě usnadňující použití.

Podstata vynálezu

Předkládaný vynález poskytuje materiál na bázi biocharu a grafen oxidu, vhodný zejména jako adsorbent či katalyzátor, přičemž kompozit biocharu a grafen oxidu připravený společnou oxidací směsi grafitu k biocharu v poměru hmotností 1:2 až 3:1 má na svém povrchu vázané hydroxylové funkční skupiny.

Tento materiál je prvním materiálem na bázi biocharu a grafen oxidu, který lze upravit do formy fólie. Fólie je velmi snadno manipulovatelná forma ve srovnání s dosud obvyklými práškovými

nebo suspenzními formami. Ve výhodném provedení má fólie tloušťku alespoň 6 mikrometrů, výhodněji 7 až 100 mikrometrů, ještě výhodněji 7 až 20 mikrometrů.

Předkládaný vynález dále poskytuje způsob přípravy uvedeného materiálu, který obsahuje následující kroky:

Smísí se biochar a grafit a směs se podrobí působení kyseliny sírové a dusičnanu alkalického kovu, následně se přidá manganistan draselný a směs se ponechá v těchto oxidačních podmínkách po dobu alespoň 12 hodin, poté se směs podrobí působení peroxidu vodíku v kyselém prostředí, následně se ze směsi odstraní síranové ionty a pH se upraví na neutrální, s výhodou promýváním vodou, odstředováním a dekantací.

S výhodou se grafit a biochar smísí v poměru v rozmezí biochangařit 1:2 až 3:1.

Ve výhodném provedení se manganistan draselný přidá za teploty nižší než 15 °C, a po přidání manganistanu draselného se směs za stálého míchání zahřeje na teplotu alespoň 50 °C alespoň na 1 hodinu.

Postup přípravy materiálu tedy zahrnuje smísení biocharu s grafitem a společnou oxidaci této směsi metodou, která je odborníkům v oboru známa jako oxidace podle Hummerse (Hummers, William S.; Offeman, Richard E. (March 20, 1958). "Preparation of Graphitic Oxide". *Journal of the American Chemical Society* **80** (6): 1339). Použití oxidace podle Hummerse, zahrnující reakci s kyselinou sírovou a dusičnanem, vede k odstranění těžkých kovů.

S výhodou se zpracování na fólii provede odstraněním kapaliny z materiálu ve formě suspenze a vysušením do formy fólie. Suspenze je s výhodou vodná suspenze. Kapalina je s výhodou odstraněna filtrací, s výhodou na teflonovém filtru. Alternativně lze zpracování na fólii provést odstředováním materiálu ve formě suspenze a dekantací, pevná fáze po dekantaci se pak rovnoměrně rozprostře po podložce a ponechá vysušit na fólii. Další možností je lít suspenze a vysušení do formy fólie.

V jednom výhodném provedení vynálezu lze biochar před smícháním s grafitem podrobit sonikaci, ošetření H_2O_2 nebo ošetření organickou kyselinou, např. kyselinou askorbovou. Toto ošetření zvyšuje teplotní stabilitu biocharu. Sonikace navíc odstraní polyaromatické látky.

Předkládaný vynález dále zahrnuje použití materiálu podle předkládaného vynálezu jako absorpčního materiálu pro remediaci vod a půd, jako přísadek do půdních substrátů, nebo jako antimikrobiálního (dezinfekčního) materiálu.

Materiály podle předkládaného vynálezu, připravené popisovaným způsobem, mají jedinečnou strukturu obsahující volné hydroxylové skupiny na povrchu produktu oxidace. Ve srovnávacím testu, kdy byl oxidaci podroben pouze biochar, bez smísení s grafitem, nebyla na produktu oxidace zaznamenána přítomnost -OH skupin (měřením infračervené spektroskopie). Přítomnost hydroxylových skupin dovoluje výrobu fólie z materiálu podle vynálezu, zajišťuje vytvoření filtrovatelné suspenze mající takové povrchové vlastnosti, které dovolí vytvoření filmu. Nepřítomnost hydroxylových skupin nedovolí vytvoření filtrovatelné suspenze tvořící film.

Objasnění výkresů

Obr. 1 znázorňuje FT-IR spektrum vzorku TEST 7.

Obr. 2 znázorňuje FT-IR spektrum vzorku TEST 6.

Obr. 3 znázorňuje FT-IR spektrum vzorku TEST 8.

Obr. 4 znázorňuje FT-IR spektrum vzorku TEST 9.

Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1: Příprava a charakterizace materiálu

5

Biochar a grafit byly smíšeny. Navážka v součtu biocharu a grafitu byla 2,25 g. Ke směsi biocharu a grafitu bylo přidáno 52 ml konc. kyseliny sírové a 3 g NaNO_3 . Po ochlazení směsi na 10 °C byl postupně přidán KMnO_4 v množství 7 g. Poté byla reakční směs pozvolna ohřátá na teplotu 55 °C, při které byla směs intenzivně míchána 2 až 3 hodiny. Následně byla směs ponechána při laboratorní teplotě 3 až 4 dny. Následně byla směs zředěna destilovanou vodou, dekantována, a byl přidán H_2O_2 a HCl . Odstřeďování s dekantací bylo opakováno do neutrálního pH a negativní reakce na síranové ionty. Odstředěný produkt byl přefiltrován a zpracován na fólie rovnoměrným rozptýlením na podložce a vysušením.

10

15

Ve výše popsaném postupu byly použity dva typy biocharu, vzniklé pyrolýzou biomasy o složení 80 % hmotn. kukuřičné siláže a 20 % hmotn. celulózního vlákna při 470 °C po dobu 17 minut. Byl použit biochar z kondenzátu a biochar z úletu.

Byly připraveny následující materiály:

20

Vzorek TEST 7 (srovnávací vzorek) – biochar oxidovaný bez přítomnosti grafitu (tj. poměr grafitu k biocharu je 0:1), biochar z kondenzátu.

Vzorek TEST 6 – poměr grafitu k biocharu 2:1, biochar z kondenzátu.

Vzorek TEST 8 – poměr grafitu k biocharu 1:1, biochar z kondenzátu.

Vzorek TEST 9 – poměr grafitu k biocharu 1:2, biochar z kondenzátu.

25

Vzorek TEST 10 – poměr grafitu k biocharu 2:1, biochar z úletu.

U připravených vzorků byla změřena FT-IR spektra. Měření bylo provedeno na spektrometru Brucker Alpha/FT-IR, software OPUS 6.5, rozsah 375 až 4000 cm^{-1} .

30

U vzorku TEST 7 nebyly identifikovány vibrace charakteristické pro skupiny -OH (viz obr. 1). Slabé vibrace spektru při 2670 cm^{-1} , 2604 cm^{-1} lze přiřadit C-H, střední vibrace 1719 cm^{-1} , 1702 cm^{-1} karbonylu, a 1560 cm^{-1} aromatickému skeletu (vazby C=C), vibrace 2000 až 2300 cm^{-1} odpovídají aromatickému kruhu. Nejsilnější absorpce byla pozorována s maximem při 1074 cm^{-1} a odpovídá funkčním skupinám C-O, asymetrickému a symetrickému C-O-C, =C-O-C či jejich strukturním seskupením. Absence -OH skupin se projevila při zpracování produktu dekantací a odstřeďováním, kdy se nepodařilo vytvořit hustou olejovitou suspenzi (kvůli absenci propojení vodíkovými můstky), která umožní tvorbu filmu. Vodná suspenze tohoto vzorku měla charakter nepravého roztoku, byla homogenně rozptýlena a z velké části procházela filtrem.

40

U ostatních vzorků byl identifikován pás charakterizující -OH vibrace v oblasti 3200 až 3700 cm^{-1} (FT-IR spektra viz obr. 2 až 4). U těchto vzorků se vytvářel film a bylo možno vytvořit fólie. Vyrobené fólie měly tloušťku v rozmezí 9 až 14 mikrometrů.

45

U připravených vzorků byla také provedena TG-DTA a TG-DSC analýza: STA i 1500 (Instrument Specialists Incorporated – THASS), degradační médium vzduch, průtok vzduchu 20 ml/min., teplotní režim 25 až 600 °C, rychlost ohřevu vzorku 10 °C/min, navážky vzorků TEST 6 2,62 mg, TEST 7 9,64 mg, TEST 8 1,76 mg, TEST 9 1,89 mg, TEST 10 4,06 mg. Teplotní intervaly TGA křivek vymezené průsečíky tečen vedených na příslušném oblouku TGA křivky jsou uvedeny v následující tabulce:

50

Vzorek č.	interval č.	rozmezí teplot (°C)	hmot. úbytek (%)
TEST 7	1	12,2 – 40,1	0,6
	2	40,1 – 120,9	11,3
	3	120,9 – 431,7	19,6
	4	437,1 – 599,9	61,9
TEST 6	1	15,1 – 45,3	nárůst o 3,9
	2	45,3 – 108,1	12,7
	3	108,1 – 182,9	10,7
	4	182,9 – 230,9	24,7
	5	230,9 – 491,8	22,9
	6	491,8 – 543,5	36,4
TEST 8	1	12,9 – 42,1	0,5
	2	42,1 – 107,3	14,9
	3	107,3 – 183,8	9,9
	4	183,8 – 227,3	29,2
	5	227,3 – 487,3	27,9
	6	487,3 – 520,0	22,4
TEST 9	1	12,2 – 30,8	nárůst o 6,6
	2	30,8 – 112,2	14,4
	3	112,2 – 199,9	7,5
	4	199,9 – 243,3	23,0
	5	243,3 – 450,8	20,8
	6	450,8 – 516,2	38,5
	7	516,2 – 533,6	2,1
TEST 10	1	13,6 – 45,2	1,5
	2	45,2 – 116,1	12,8
	3	116,1 – 189,8	7,1
	4	189,8 – 241,4	26,1
	5	241,4 – 462,5	17,2
	6	462,5 – 479,2	+1,6
	7	479,2 – 543,3	36,6

Parametry probíhajících tepelných dějů (DSC) jsou uvedeny v následující tabulce:

5

Vzorek č.	tepelný děj č.	rozmezí teplot (°C)	ΔH (kJ/kg)	Hfl (mW)	Tmin/max (°C)
TEST 7	1	12,2 – 148,9	712,8	12,2	90,7
	2	375,5 – 599,9	-2418,3	58,6	576,2
TEST 6	1	15,1 – 47,9	286,2	2,9	30,7
	2	177,3 – 263,0	-1005,6	16,9	212,2
	3	458,3 – 591,8	-4001,8	47,7	519,9
TEST 8	1	179,7 – 246,2	-1319,2	20,7	217,1
	2	453,9 – 564,7	-4273,3	44,1	524,2
TEST 9	1	183,3 – 255,9	-1033,3	17,7	230,2
	2	423,2 – 546,8	-3640,7	26,3	488,2
TEST 10	1	13,6 – 178,1	1953,1	9,1	72,5
	2	192,3 – 254,6	-865,5	29,2	226,7
	3	450,9 – 559,5	-3762,2	53,6	530,3

ΔH = tepelné zbarvení děje podle DSC křivek. ($\Delta H > 0$ endotermní děj, $\Delta H < 0$ exotermní děj); Hfl = výška píku tepelného děje na DSC křivce v absolutní hodnotě vztahená k bodu, který odpovídá počátku tepelného děje.

Příklad 2: Antimikrobiální účinek

Do 900 µl zákalu Escherichia coli (E. coli Esco 3954 CNCTC), přibližná hodnota 10^8 , v destilované vodě, bylo přidáno 100 µl suspenze vzorků materiálu na bázi biocharu a grafenoxidu, připravených podle příkladu 1. Jako kontrolní vzorek byl použit 1 ml čisté bakteriální suspenze. Vzorky byly umístěny na třepačku a ponechány po dobu 1 h, 6 h a 24 h při laboratorní teplotě. Z takto připravených vzorků bylo na Petriho misku odebráno 100 µl a následně byl stanoven kolonií na 1 ml.

Výsledky jsou shrnuty v tabulce:

Počet bakterií E. coli v 1 ml				
čas	kontrola	TEST 6	TEST 8	TEST 9
1 hodina	$1,2 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^7$	$6 \cdot 10^7$
6 hodin	$1,2 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^6$	$6 \cdot 10^7$
24 hodin	$0,9 \cdot 10^8$	$4 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$	$4 \cdot 10^7$

PATENTOVÉ NÁROKY

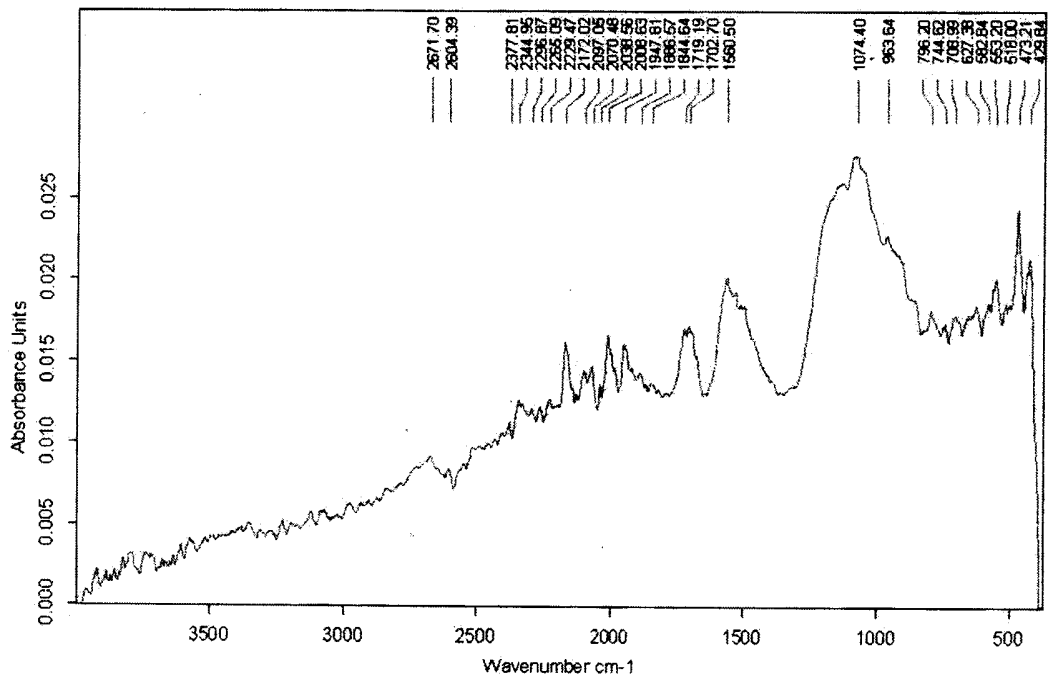
1. Materiál na bázi biocharu a grafen oxidu, vhodný zejména jako absorbent či katalyzátor, **vyznačující se tím**, že kompozit biocharu a grafen oxidu připravený společnou oxidací směsi grafitu k biocharu v poměru hmotností 1:2 až 3:1 má na svém povrchu vázané hydroxylové funkční skupiny.
2. Materiál podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že je zpracován ve formě fólie, s výhodou o tloušťce alespoň 6 mikrometrů.
3. Způsob přípravy materiálu podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že se smísí biochar a grafit a směs se podrobí působení kyseliny sírové a dusičnanu alkalického kovu, následně se přidá manganistan draselný a směs se ponechá v těchto oxidačních podmínkách po dobu alespoň 12 hodin, poté se směs podrobí působení peroxidu vodíku v kyselém prostředí, následně se ze směsi odstraní síranové ionty a pH se upraví na neutrální, s výhodou promýváním vodou, odstředováním a dekantací.
4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že se grafit a biochar smísí v hmotnostním poměru biochar:grafit v rozmezí 1:2 až 3:1.
5. Způsob podle nároku 3 nebo 4, **vyznačující se tím**, že se manganistan draselný přidá za teploty nižší než 15°C , a po přidání manganistanu draselného se směs za stálého míchání zahřeje na teplotu alespoň 50°C alespoň na 1 hodinu.
6. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že se směs podrobí zpracování na fólii, které se provede odstraněním kapaliny z materiálu ve formě suspenze, s výhodou filtrací na polytetrafluorethylenovém filtru, a vysušením do formy fólie.
7. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že se směs podrobí zpracování na fólii, které se provede tak, že se materiálu ve formě suspenze odstředí a dekantuje, pevná fáze po dekantaci se pak rovnoměrně rozprostře po podložce a ponechá vysušit na fólie.

8. Způsob podle nároku 3, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se biochar před smícháním s grafitem podrobí sonikaci, ošetření H_2O_2 nebo ošetření organickou kyselinou, zejména kyselinou askorbovou.

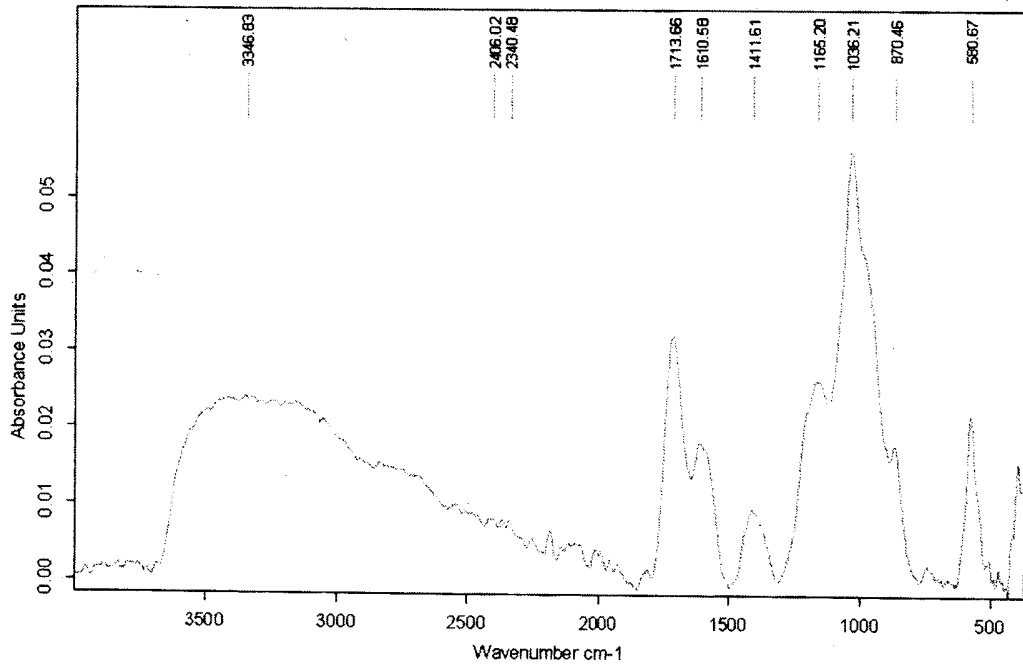
- 5 9. Použití materiálu podle nároku 1 nebo 2 jako absorpčního materiálu pro remediaci vod a půd, jako přísadku do půdních substrátů, nebo jako antimikrobiálního materiálu.

10

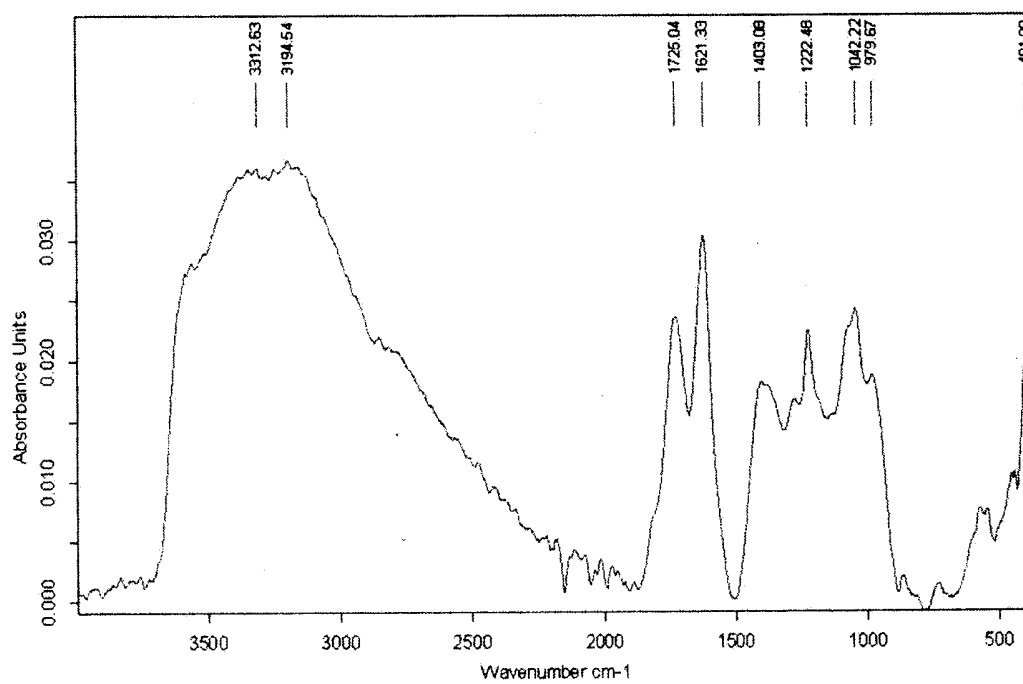
2 výkresy



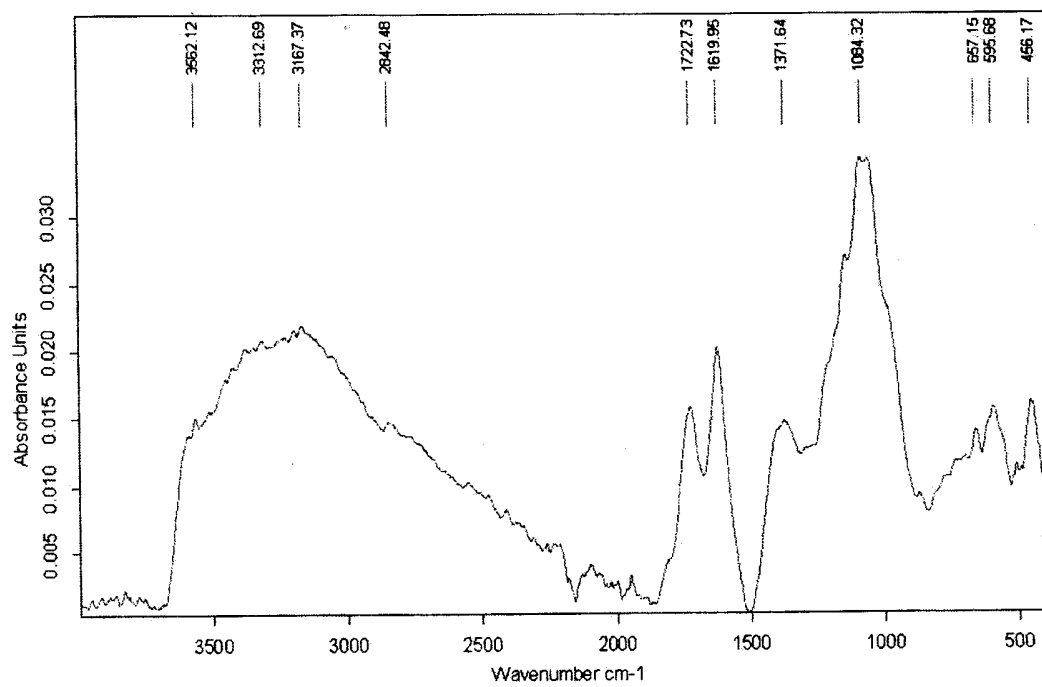
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4

Konec dokumentu
