

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **234357**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423396**

(22) Data zgłoszenia: **09.11.2017**

(51) Int.Cl.

**B01J 20/10 (2006.01)**

**B01J 20/20 (2006.01)**

**B01J 20/30 (2006.01)**

**C02F 1/58 (2006.01)**

---

(54) **Sposób wytwarzania uwęglonego adsorbentu haloizytowego  
do adsorpcji paracetamolu z fazy wodnej**

---

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**20.05.2019 BUP 11/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**28.02.2020 WUP 02/20**

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PIOTR M. SŁOMKIEWICZ, Warszawa, PL  
NINA RĘDZIA, Radom, PL  
BEATA SZCZEPANIK, Kielce, PL**

---

**PL 234357 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania uwęglonego adsorbentu haloizytowego ze zwietrzliny haloizytowej do usuwania paracetamolu z fazy wodnej.

Paracetamol (N-(4-hydroksyfenylo)-acetamid) jest lekiem bardzo często stosowanym w medycynie. Wykazuje łagodne działanie przeciwbólowe, a także przeciwgorączkowe. Ze względu na wymienione właściwości, paracetamol zaliczany jest do grupy leków zwanych analgetykami i antypiretykami.

Obecność na rynku ogromnej liczby preparatów zawierających paracetamol oraz ich ogólna dostępność sprawia, że jest on jedną z najczęściej nadużywanych substancji. Paracetamol i preparaty z jego zawartością są wprowadzane do środowiska z różnych źródeł. Mogą przedostawać się do wód powierzchniowych z zakładów przemysłowych, gospodarstw domowych, hodowlanych, oczyszczalni ścieków, szpitali.

W środowisku wodnym paracetamol występujące w ilościach śladowych rzędu  $\text{ng/dm}^3$ – $\mu\text{g/dm}^3$ . Jednak nawet tak niewielkie ilości mogą okazać się szkodliwe dla organizmów żywych, powodując zaburzenia hormonalne. Przykładowo, u bakterii poddanych działaniu paracetamolu, stwierdzono powstanie mutacji genetycznych, na skutek, których organizmy te uodporniły się na leki. Natomiast w przypadku mikroorganizmów osadu czynnego zaobserwowano, że ich metabolizm uległ zmianie. Korzystanie z wody zawierającej śladowe ilości paracetamolu zwłaszcza w długiej perspektywie, może zaburzać skutecznie równowagę w organizmie człowieka i przyczyniać się m.in. do powstania niebezpiecznego zjawiska lekooporności.

Haloizyt jest minerałem ilastym o typie budowy 1:1 o wzorze krystalochemicznym:  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_{4 \times n}\text{H}_2\text{O}$  (gdzie n to liczba cząsteczek wody mieszczących się w przestrzeni pomiędzy warstwami). W swoim składzie zawiera około 44%  $\text{SiO}_2$ , 38%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15%  $\text{H}_2\text{O}$ , jak również niewielkie ilości tlenków metali np. żelaza. Mineral ten powstaje na skutek procesów wietrzenia glinokrzemianów oraz w wyniku zmian hydrotermalnych. Ze względu na dostępność i stosunkowo niski koszt produkcji, modyfikowany haloizyt może być wykorzystany do usuwania toksycznych związków z gleb i wód.

Znany jest z opisu patentowego PL 225919 sposób wytwarzania adsorbentu haloizytowego ze zwietrzliny haloizytowej do usuwania N-3-chlorofenylokarbaminianu 4-chloro-2-butynyli z fazy wodnej. W tym zgłoszeniu zastrzeżono sposób preparatyki polegający na dodawaniu do ośmiu części wagowych jednorodnej masy składającej się z dziesięciu części wagowych zwietrzliny haloizytowej i z pięciu części wagowych wody destylowanej, trzech części wagowych roztworu 0,5 M ditioninu sodu w 1M kwasie siarkowym(VI) i po zmieszaniu, ogrzewaniu mieszaniny do temperatury 353 K przez 120 min. Następnie do tego preparatu haloizytowego dodaje się cztery części wagowe technicznego kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 25% wagowych i kwasu fosforowego o stężeniu 15% wagowych, zmieszanych w stosunku 2:1 i całość miesza się ogrzewając w temperaturze 363 K przez 120 min., a po oddzieleniu cieczy po reakcyjnej, otrzymany adsorbent przemywa się wodą do  $\text{pH} = 4,5$ – $5,5$ .

Także znany jest z opisu patentowego PL226976 sposób wytwarzania adsorbentu ze zwietrzliny haloizytowej do adsorpcji 4-chloroaniliny z fazy wodnej polegający na dodawaniu do ośmiu części wagowych jednorodnej masy składającej się z pięciu części wagowych zwietrzliny haloizytowej i z trzech części wody destylowanej do trzech części wagowych roztworu wodnego 15% kwasu solnego. Całość po zmieszaniu jest ogrzewana do temperatury przez 180 min., a po oddzieleniu ługu poreakcyjnego do preparatu haloizytowego zawierającego związki żelaza poniżej 9,1% wagowych dodaje się sześć części wagowych technicznego kwasu siarkowego (VI) o stężeniu 50% wagowych i miesza się ogrzewając przez 180 min. w temperaturze 383 K, a po oddzieleniu cieczy poreakcyjnej, otrzymany adsorbent przemywa się wodą do  $\text{pH} = 4,0$ – $5,0$ . W obu tych patentach nie zastrzegano metody uwęglania zwietrzliny haloizytowej i przydatności jej stosowania do usuwania paracetamolu z fazy wodnej.

Jedną z metod modyfikacji haloizytu jest pokrycie jego powierzchni węglem. Tego typu adsorbenty można syntetyzować na drodze hydrotermalnej, gdzie prekursorem węgla jest odpowiedni związek organiczny (np. celuloza). W tym celu oczyszczony z zanieczyszczeń haloizyt miesza się z celulozą, dodaje się katalizator (np.  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), a następnie pozostawia w wysokiej temperaturze na 24 godziny. Po karbonizacji, uzyskany adsorbent przemywa się wodą destylowaną oraz alkoholem i suszy w suszarce (X. Wu, C. Liu, H. Qi, X. Zhang, J. Dai, Q. Zhang, L. Zhang, Y. Wu, X. Peng, Synthesis and adsorption properties of haloysite/carbon nanocomposites and haloysite-derived carbon nanotubes, Appl. Clay Sci. 119 (2016) 284-293). W tej publikacji nie opisano metody karbonizacji zwietrzliny haloizytowej z użyciem melasy, jako prekursora węgla ani zastosowania otrzymanego uwęglonego adsorbentu do usuwania paracetamolu z fazy wodnej.

Celem niniejszego wynalazku jest opracowanie metody wytwarzania uwęglonego adsorbentu haloizytowego z użyciem melasy, produktu ubocznego w procesie otrzymywania cukru z buraków cukrowych.

Sposób wytwarzania uwęglonego adsorbentu haloizytowego ze zwietrzliny haloizytowej do usuwania paracetamolu z fazy wodnej polegający na aktywacji kwasem siarkowym(VI) o stężeniu 20% wagowych odżelazionej zwietrzliny haloizytowej (zawartość związków żelaza poniżej 0,4% wagowych) charakteryzuje się tym, że do 4 części wagowych aktywowanej w kwasie siarkowym(VI) odżelazionej zwietrzliny haloizytowej dodaje się 20 części wagowych wodnego roztworu melasy o stężeniu 20% wagowych i całość miesza się przez 24 godziny i suszy się przez 4 godziny w temperaturze 313 K a następnie mieszaninę zwietrzliny haloizytowej i melasy karbonizuje w atmosferze azotu z narostem temperatury 6 K/min., w zakresie temperatur 40–773 K i kolejno w stałej temperaturze 773 K przez 4 godziny.

Zaletą wynalazku jest stosowanie aktywowanego kwasowo uwęglonego adsorbentu wykonanego ze zwietrzliny haloizytowej do adsorpcji paracetamolu z fazy wodnej, jako prekursor węgla zastosowano melasę odpad z przemysłu cukrowniczego.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

Do 5 części wagowych odżelazionej zwietrzliny haloizytowej (zawartość związków żelaza poniżej 0,4 % wagowych) o granulacji od 0,30 do 0,80 mm, dodaje się 2 części wagowe technicznego kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 20% wagowych i miesza się ogrzewając przez 40 min. w temperaturze 313 K w reaktorze szklanym z mieszadłem. Po oddzieleniu ługu poreakcyjnego otrzymuje się ziarnisty produkt. Następnie do 4 części wagowych otrzymanego produktu dodaje się 20 części wagowych wodnego roztworu melasy o stężeniu 20% wagowych i całość miesza się przez 24 godziny. Po tym etapie odsączono ziarnisty produkt i suszono przez 4 godziny w temperaturze 313 K. Wysuszoną mieszaninę zwietrzliny haloizytowej i melasy karbonizowano w atmosferze azotu z narostem temperatury 6 K/min., w zakresie temperatur 40–773 K i w izotermie 773 K przez 4 godziny.

Do 50 cm<sup>3</sup> wodnego roztworu paracetamolu o stężeniu ok. 25 mg/dm<sup>3</sup> umieszczonego w kolbie dodano 1 g uwęglonego adsorbentu ze zwietrzliny haloizytowej otrzymanego według powyższej preparatyki. Roztwór paracetamolu z adsorbentem mieszano przez 24 godz., celem osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej. W roztworze po adsorpcji paracetamolu zmniejszyło się o 32% w porównaniu ze stężeniem początkowym.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania uwęglonego adsorbentu haloizytowego ze zwietrzliny haloizytowej do usuwania paracetamolu z fazy wodnej polegający na aktywacji kwasem siarkowym(VI) o stężeniu 20% wagowych odżelazionej zwietrzliny haloizytowej (zawartość związków żelaza poniżej 0,4% wagowych), **znamienny tym**, że do 4 części wagowych aktywowanej w kwasie siarkowym(VI) odżelazionej zwietrzliny haloizytowej dodaje się 20 części wagowych wodnego roztworu melasy o stężeniu 20% wagowych i całość miesza się przez 24 godziny i suszy się przez 4 godziny w temperaturze 313 K a następnie mieszaninę zwietrzliny haloizytowej i melasy karbonizuje w atmosferze azotu z narostem temperatury 6 K/min., w zakresie temperatur 40–773 K i kolejno w stałej temperaturze 773 K przez 4 godziny.