

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10) **PL 246033 B1**

(12)

Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **440725**

(22) Data zgłoszenia: **2022.04.04**

(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2022.12.05 BUP 49/2022**

(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2024.11.18 WUP 47/2024**

(51) MKP:

B01J 20/30 (2006.01)

B01J 20/16 (2006.01)

B01J 20/20 (2006.01)

(73) Uprawniony z patentu:

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

(72) Twórca(-y) wynalazku:

PIOTR M. SŁOMKIEWICZ, Warszawa, PL

BEATA SZCZEPANIK, Kielce, PL

LAURA FRYDEL, Kielce, PL

(54) Tytuł:

Sposób wytwarzania adsorbentu haloizytowo-węglowego na bazie prekursora węglowego z makulatury kartonowej do adsorpcji chloroksylenu z fazy wodnej

PL 246033 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania adsorbentu haloizytowo-węglowego na bazie prekursora węglowego z makulatury kartonowej do adsorpcji chloroksylenolu z fazy wodnej.

Chloroksylenol należy do grupy pochodnych fenolu o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych. Jest on często stosowany jako środek dezynfekujący oraz konserwant. Swoje szerokie zastosowanie jako aktywny składnik wielu preparatów farmaceutycznych zawdzięcza właściwościom antymikrobiologicznym i antyseptycznym (F. M. El-Badawy, H. S. El-Desoky. *Quantification of Chloroxylonol a Potent Antimicrobial Agent in Various Formulations and Water Samples: Environmental Friendly Electrochemical Sensor Based on Microwave Synthesis of Graphene*. Journal of The Electrochemical Society, 165, (2018), B694-B707). Chloroksylenol znalazł również zastosowanie w przemyśle kosmetycznym jako składnik mydeł, kremów i roztworów do użytku zewnętrznego (J. Tan et al., *Human exposure and health risk assessment of an increasingly used antibacterial alternative in personal care products: Chloroxylonol*. Science of the Total Environment, 786, (2021), 147524–147534).

Ze względu na szerokie zastosowanie chloroksylenolu w preparatach farmaceutycznych i kosmetycznych oraz częste stosowanie preparatów zawierających w swoim składzie ten związek, może on być wprowadzany do środowiska wodnego zarówno bezpośrednio, jak i poprzez miejskie systemy kanalizacyjne (A. J. Mohammed, A. A. H. Kadhum, M M. Ba-Abbad, A. A. Al-Amiery. *Optimization of Solar Photocatalytic Degradation of Chloroxylonol Using TiO_2 Er^{3+}/TiO_2 , and Ni^{2+}/TiO_2 via the Taguchi Orthogonal Array Technique*. Catalysts, 6, (2016), 163–178). Powszechne zastosowanie chloroksylenolu w gospodarstwach domowych, szpitalach i przemyśle sprawia, że jest on transportowany ze ściekami do oczyszczalni ścieków, gdzie występuje w stężeniach sięgających nawet $65 \mu g/dm^3$ (D. Choi, S. Oh, *Removal of Chloroxylonol Disinfectant by an Activated Sludge Microbial Community*, Microbes and Environments, 34, (2019), 129–135).

Obecność chloroksylenolu w środowisku wodnym może mieć potencjalnie negatywny wpływ na organizmy wodne. Toksyczny wpływ tego związku zależy warunków środowiska oraz od gatunku na jakie oddziałuje. Chloroksylenol może również działać drażniąco na skórę i oczy, a wielokrotne narażenie drogą doustną i skórą może powodować działanie mutagenne, zmieniając tym samym skład komórkowy krwi (E. Capkin. T. Ozcelep, S. Kayis. I. Altinok. *Antimicrobial agents, triclosan, chloroxylonol, methylisothiazolinone and borax, used in cleaning had genotoxic and histopathologic effects on rainbow trout*, Chemosphere, 182, (2017), 720–729).

Negatywny wpływ chloroksylenolu na środowisko i ludzi sprawia, że wciąż poszukuje się skutecznych metod usuwania tego zanieczyszczenia ze środowiska. Do najczęściej stosowanych metod eliminacji chloroksylenolu należą: biodegradacja, koagulacja, zaawansowane metody utleniania oraz adsorpcja (A. J. Mohammed, A. A. H. Kadhum, M. M. Ba-Abbad, A. A. Al-Amiery, *Optimization of Solar Photocatalytic Degradation of Chloroxylonol Using TiO_2 , Er^{3+}/TiO_2 , and Ni^{2+}/TiO_2 via the Taguchi Orthogonal Array Technique*, Catalysts. 6, (2016), 163–178).

Niski koszt, wysoka wydajność oraz łatwość przeprowadzania procesu sprawiają, że adsorpcja jest pożądaną metodą eliminacji chloroksylenolu z wody. Najczęściej wykorzystywanym w tym celu adsorbentem jest węgiel aktywny, który charakteryzuje się dużą powierzchnią właściwą i dużą pojemnością adsorpcyjną, dzięki czemu jest on skutecznym adsorbentem zanieczyszczeń organicznych. Adsorbenty węglowe odznaczają się jednak trudnością w regeneracji oraz potencjalną toksycznością. Większość adsorbentów węglowych nie wykazuje również selektywności względem zanieczyszczeń (Y. Zhou i in., *Adsorptive removal of bisphenol A, chloroxylonol, and carbamazepine from water using a novel β -cyclodextrin polimer*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 170, (2019), 278–285).

Znane jest ze zgłoszenia patentowego P. 436502 rozwiązanie wytwarzania adsorbentu haloizytowo-węglowego na bazie prekursora węglowego z celulozy rozpuszczonej w odczynniku Cross-Bewana do adsorpcji triklosanu z fazy ciekłej. Polega ono na dodawaniu do 5 części wagowych rozpuszczonej w przygotowanym odczynniku Cross-Bewana celulozy mikrokryształicznej 5 części wagowych odżelazionej zwiertzeliny haloizytowej trawionej 25% (wag.) kwasem siarkowym(VI) przez 4 godziny w temperaturze $80^\circ C$ i mieszaniu całości przez 24 godziny z szybkością 120 obrotów na minutę, przesączeniu i suszeniu w temperaturze $100^\circ C$ przez 20 godzin, a następnie przemywaniu wodą destylowaną do osiągnięcia pH 7 mieszaniny odżelazionej zwiertzeliny haloizytowej oraz celulozy mikrokryształicznej i suszeniu w temperaturze $100^\circ C$ przez 12 godzin, mieleniu w młynie kulowym i karbonizowaniu w atmosferze azotu w temperaturze od $180^\circ C$ do $500^\circ C$ z narostem $2^\circ C/min$ i utrzymaniu w temperaturze $500^\circ C$ przez 1 godzinę.

Znane jest także ze zgłoszenia patentowego P. 437875 rozwiązanie wytwarzania adsorbentu haloizytowo-węglowego na bazie prekursora węglowego z celulozy rozpuszczonej w odczynniku Schweizera do adsorpcji ftalanu dibutyłu z fazy ciekłej. Polega ono na dodawaniu do 20 części wagowych celulozy mikrokryształicznej, rozpuszczonej w odczynniku Schweizera z reakcji siarczanu(VI) miedzi(II) i wodorotlenku sodu, osadu wodorotlenku miedzi(II) w 200 cm³ 25% (wag.) roztworu wody amoniakalnej i 20 części wagowych odżelazionej zwietrzeli haloizytowej, poprzez mieszanie całości z szybkością 120 obrotów/minutę przez 24 godziny, następnie przesączaniu i suszeniu w przez 20 godzin temperaturze 100°C, mieleniu i karbonizacji w atmosferze azotu od 25°C do 180°C z przyrostem temperatury 0,5°C/min, w stałej temperaturze 180°C przez 1 godzinę 30 minut, a następnie od 180°C do 500°C z przyrostem temperatury 2°C/min i w stałej temperaturze 500°C przez 1 godzinę i wygrzewaniu w atmosferze azotu od 25°C do 600°C z przyrostem temperatury 0,5°C/min i w stałej temperaturze 600°C przez 2 godziny ochłodzonych po karbonizacji 22 części wagowych karbonizatu zmieszanych z 24 częściami wagowymi wody i po 24 godzinach, przesączaniu i po suszeniu w przez 10 godzin temperaturze 100°C.

W obu tych zgłoszeniach nie zastrzegano metody uwęglania zwietrzeli haloizytowej z zastosowaniem makulatury kartonowej i przydatności jej stosowania do usuwania chloroksylenolu z wody.

Celem wynalazku jest opracowanie metody otrzymywania adsorbentu haloizytowo-węglowego przy użyciu zwietrzeli haloizytowej i prekursora węgla – makulatury kartonowej do usuwania chloroksylenolu z wody.

Sposób wytwarzania adsorbentu haloizytowo-węglowego na bazie prekursora węglowego z makulatury kartonowej do adsorpcji chloroksylenolu z fazy wodnej polegający na aktywacji kwasem siarkowym(VI) o stężeniu 20% wagowych odżelazionej zwietrzeli haloizytowej (zawartość związków żelaza poniżej 0,4% wagowych) charakteryzuje się tym, że 2 części wagowe zmielonej makulatury kartonowej miesza się z 20 częściami wagowymi wody destylowanej przez 10 min, a następnie dodaje się 20 części wagowych wody destylowanej i całość homogenizuje się, a po odsączeniu nadmiaru wody do tak przygotowanej wilgotnej makulatury kartonowej dodaje się wodorotlenku sodu aby uzyskać pH 8,0–8,5 i kolejno dodaje się 1,5 części wagowej węglanu amonu i do tej mieszanki dodaje się 2 części wagowe aktywowanej w kwasie siarkowym(VI) odżelazionej zwietrzeli haloizytowej, całość suszy się w temperaturze 50°C przez 4 godziny a następnie tę mieszaninę karbonizuje się w atmosferze azotu od temperatury 50°C do 180°C z narostem 0,5°C/min, a następnie od 180°C do 800°C z narostem 2°C/min i w temperaturze 800°C przez 1 godzinę.

Zaletą wynalazku jest stosowanie uwęglonego adsorbentu wykonanego ze zwietrzeli haloizytowej do adsorpcji chloroksylenolu z fazy wodnej, jako prekursor węgla zastosowano odpad makulaturę kartonową.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładzie wykonania.

Do 5 części wagowych odżelazionej zwietrzeli 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 mieszałem. Po oddzieleniu ługu poreakcyjnego otrzymuje się ziarnisty produkt, który przemywa się wodą destylowaną do pH 6,5.

Równocześnie 2 części wagowe zmielonej makulatury kartonowej miesza się z 20 częściami wagowymi wody destylowanej w młynku udarowym przez 10 min, a następnie dodaje się 20 części wagowych wody destylowanej i poddaje się homogenizacji w homogenizatorze aż do otrzymania jednorodnej zawiesiny. Kolejno odsącza się nadmiar wody do tak przygotowanej wilgotnej makulatury dodaje się wodorotlenku sodu aby uzyskać pH 8,0–8,5. Następnie do wilgotnej makulatury z wodorotlenkiem sodu dodaje się 1,5 części wagowej węglanu amonu. Węglan amonu w trakcie rozkładu na amoniak i ditlenek węgla zwiększa porowatość otrzymywanego uwęglonego adsorbentu.

Do tak przygotowanej mieszaniny dodaje się 2 części wagowe aktywowanej w kwasie siarkowym(VI) odżelazionej zwietrzeli haloizytowej, całość miesza się i suszy się w temperaturze 50°C przez 4 godziny. Wysuszoną mieszaninę karbonizowano w atmosferze azotu od temperatury 50°C do 180°C z narostem 0,5°C/min, a następnie od 180°C do 800°C z narostem 2°C/min i w temperaturze 800°C przez 1 godzinę.

Otrzymany adsorbent haloizytowo-węglowy charakteryzował się powierzchnią właściwą (S_{BET}) 114,50 m²/g, całkowitą objętością porów (V_1) 0,2028 cm³/g, objętością mezoporów (V_{me}) 0,1723 cm³/g, objętością mikroporów (V_{mi}) 0,0305 cm³/g i udziałem mezoporowatości 85%.

Do 50 cm³ wodnego roztworu chloroksylenolu o stężeniu ok. 20 mg/dm³ umieszczonego w kolbie dodano 0,2 g uwęglonego adsorbentu z makulatury kartonowej i ze zwietrzliny haloizytowej otrzymanego według powyższej preparatyki. Roztwór chloroksylenolu z adsorbentem mieszano przez 24 godz., celem osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej. W roztworze po adsorpcji chloroksylenolu zmniejszyło się o 97,7% w porównaniu ze stężeniem początkowym.

Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania adsorbentu haloizytowo-węglowego na bazie prekursora węglowego z makulatury kartonowej do adsorpcji chloroksylenolu 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 2 części wagowe zmielonej makulatury kartonowej miesza się z 20 częściami wagowymi wody destylowanej przez 10 min, a następnie dodaje się 20 części wagowych wody destylowanej i całość homogenizuje się, a po odsączeniu nadmiaru wody do tak przygotowanej wilgotnej makulatury kartonowej dodaje się wodorotlenku sodu aby uzyskać pH 8,0–8,5 i kolejno dodaje się 1,5 części wagowej węglanu amonu i do tej mieszanki dodaje się 2 części wagowe aktywowanej w kwasie siarkowym(VI) odżelazionej zwietrzliny haloizytowej, całość suszy się w temperaturze 50°C przez 4 godziny, a następnie tę mieszaninę karbonizuje się w atmosferze azotu od temperatury 50°C do 180°C z narostem 0,5°C/min, a następnie od 180°C do 800°C z narostem 2°C/min i w temperaturze 800°C przez 1 godzinę.