

MODYFIKOWANY BENTONIT, KOMPOZYCJA NA BAZIE MODYFIKOWANEGO BENTONITU ORAZ SPOSÓB WYTWARZANIA MODYFIKOWANEGO BENTONITU

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest modyfikowany bentonit o własnościach biostatycznych oraz biobójczych, kompozycja zawierająca modyfikowany bentonit, a także sposób wytwarzania modyfikowanego bentonitu.

Bentonit jest minerałem pochodzenia wulkanicznego, zaliczanym do materiałów ilastych. Głównym składnikiem bentonitu jest montmorylonit, przy czym przyjmuje się, że bentonit to skała ilasta zawierająca nie mniej niż 75% montmorylonitu, a kopaliny o zawartości od 50 do 75% montmorylonitu nazywane są powszechnie iltami bentonitowymi. W związku z jego wysoką zawartością, montmorylonit wpływa na główne właściwości bentonitu. Przyjmuje się, że bentonit zawiera trójwarstwowe pakiety obdarzone niewielkim ładunkiem elektrycznym kompensowanym przez kationy między-pakietowe które są wymienne. Odległość sąsiadujących pakietów w strukturze bentonitu zależy od rodzaju zawartych w nim kationów między-pakietowych, przy czym zasadniczo im większy promień kationu tym większa odległość sąsiadujących pakietów. Pojemność sorpcji kationów dla bentonitu jest stosunkowo wysoka. Naturalnie występujące bentonity typowo w swoich pozycjach wymiennych posiadają kationy wapnia: Ca^{2+} i/lub magnezu: Mg^{2+} , przy czym dzięki słabym oddziaływaniom chemicznym, istnieje możliwość ich wymiany na inne jony, takie jak jony sodu (Na^+) i/lub potasu (K^+). Bentonit który zawiera jako kationy między-pakietowe jony sodu i/lub potasu nazywany jest bentonitem aktywowanym, skrótowo określanym odpowiednio: bentonit-Na, bentonit-K, bentonit-Na/K, a proces otrzymywania takiego bentonitu nazywany jest aktywacją. Typowo aktywację bentonitu prowadzi się poprzez mieszanie bentonitu z odpowiednimi węglanami sodu bądź potasu.

Bentonit jest surowcem stosunkowo tanim i nieszkodliwym dla środowiska naturalnego. Z powodu łatwości wymiany jonowej bentonitu aktywowanego, w miejsce jonów sodu można wprowadzić inne jony, a proces ten zwany jest interkalacją oraz prowadzi do uzyskania bentonitu modyfikowanego czyli interkalowanego wybranym jonem. Znane są przykładowo proszki bentonitu interkalowanego kationami wybranego rodzaju metalu, co zapewnia uzyskanie przez

bentonit odpowiednich własności, na przykład proszek bentonitu interkalowanego jonami srebra wykazuje działanie bakteriobójcze, a proszek bentonitu interkalowanego jonami miedzi wykazuje działanie grzybobójcze, stąd też proszki te miesza się uzyskując mieszankę proszków wykazującą działanie bakterio- i grzybobójcze o skuteczności biobójczej będącej sumą efektywności działań poszczególnych proszków.

Z literatury patentowej znane są różne sposoby modyfikacji bentonitu celem uzyskania jego własności biobójczych.

Z publikacji międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO2011131422 znane jest mydło toaletowe o przedłużonych w czasie własnościach biobójczych. Mydło zawiera dodatek modyfikowanego chemicznie bentonitu w postaci sproszkowanej, stanowiącego składnik mydła o własnościach biobójczych. Opisany sposób modyfikacji bentonitu polega na tym, że bentonit aktywuje się jonami sodu (Na^+) uzyskując aktywowany bentonit: bentonit-Na, czyli w formie montmorylonitu. Jedną porcję bentonitu-Na miesza się z wodnym roztworem azotanu srebra, uzyskując bentonit w formie proszku modyfikowanego jonami srebra (Ag^+). Natomiast drugą porcję aktywowanego bentonitu miesza się z wodnym roztworem siarczanu (VI) miedzi (II), uzyskując bentonit w formie proszku modyfikowanego jonami miedzi (Cu^{2+}). Następnie obydwie proszki: bentonitu interkalowanego jonami srebra oraz bentonitu interkalowanego jonami miedzi miesza się w odpowiednich proporcjach, tak aby uzyskać mieszankę proszków o odpowiednim stosunku srebra do miedzi wynoszącym np. 1:1 lub 1:5. Według tego dokumentu, takie udziały zapewniają odpowiednie działanie biobójcze mieszanki proszków przy jednoczesnym zachowaniu opłacalności ekonomicznej produktu. A zatem poszczególne ziarna bentonitu w każdym proszku są interkalowane tylko jednym rodzajem jonu: Ag^+ lub Cu^{2+} .

Z publikacji międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO2010/130823 znany jest natomiast biocyd o własnościach przeciugrzybiczych oraz antibakteryjnych do zastosowań w budownictwie i medycynie. Biocyd, jako składnik aktywny zawiera mieszankę proszków bentonitowych o uziarnieniu nanometrowym. Metoda modyfikacji bentonitu polega na oddzielnym wytworzeniu każdego rodzaju proszku. Wytwarza się oddzielnie: proszek bentonitowy z jonami cynku (Zn^{2+}),

proszek bentonitowy z jonami srebra (Ag^+) i ewentualnie proszek bentonitowy z jonami miedzi (Cu^{2+}). Następnie proszki te miesza się w odpowiednich proporcjach celem uzyskania mieszanki dwóch lub trzech różnych proszków bentonitowych. Uzyskana mieszanka proszków zawiera zatem ziarna bentonitu, takie że pojedyncze ziarno bentonitu będące składnikiem tej mieszanki zawiera wyłącznie jony cynku, lub wyłącznie jony miedzi lub wyłącznie jony srebra.

Podobne rozwiązanie znane jest z publikacji międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO2011/070175, gdzie opisano sposób w którym wytwarza się oddzielnie trzy różne proszki bentonitowe, każdy o uziarnieniu w zakresie od 20 do 150 nm, w tym proszek z ziarnami bentonitu zawierającymi tylko jony cynku, proszek z ziarnami bentonitu zawierającymi tylko jony miedzi oraz proszek z ziarnami bentonitu zawierającymi tylko jony srebra. Proszki te miesza się następnie ze sobą z wytworzeniem mieszanki o własnościach grzybo- i bakteriobójczych. Metoda wytwarzania każdego z proszków obejmuje mieszanie aktywowanego bentonitu z wodnym roztworem soli zawierającej jony tylko jednego metalu, który ma być interkalowany w ziarnach bentonitu, przy czym mieszanie prowadzi się z zastosowaniem fal ultradźwiękowych o częstotliwości z zakresu 20 – 50 kHz i natężeniu z zakresu 10 – 100 WT/cm^2 , co ogranicza czas przygotowania każdego z proszków.

Z publikacji międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO2011/035988A1 znana jest natomiast kompozycja maści antyseptycznej zawierającej w składzie mieszankę proszków bentonitowych o wielkości ziaren w zakresie nanometrowym. Każdy proszek wchodzący w skład tej mieszanki zawiera ziarna bentonitu interkalowane tylko jednym rodzajem jonów metalu: Ag^+ lub Cu^{2+} lub Zn^{2+} . Taka mieszanka kilku różnych proszków bentonitowych nadaje własności antybakteryjne i przeciwgrzybicze maści.

Ponadto z publikacji międzynarodowego zgłoszenia patentowego WO2011107311 znany jest produkt higieniczny taki jak: ręczniki papierowe, serwetki, pieluchy bądź papier toaletowy, zawierający wysuszoną celulozę z dodatkiem mieszanki dwóch różnych proszków bentonitowych, każdy o uziarnieniu poniżej 100 nm. Każdy proszek wchodzący w skład tej mieszanki zawiera ziarna bentonitu interkalowane tylko jednym rodzajem metalu: w postaci jonów srebra lub w postaci

jonów miedzi. Natomiast produkty higieniczne wytwarza się z masy celulozowej z dodatkiem tych dwóch proszków bentonitowych, o gęstości masy celulozowej 100 – 800 kg/m³, z dodatkiem kopolimeru na bazie modyfikowanego białka - jako środka wiążącego.

Ponadto, z rosyjskiej publikacji RU2371156 znany jest produkt higieniczny na bazie celulozy o własnościach biobójczych obejmujących własności antybakteryjne oraz przeciwgrzybicze. Wyroby te mogą mieć postać pieluch lub ręczników toaletowych zawierających co najmniej jedną warstwę celulozową o wspomnianych własnościach biobójczych. Sposób wytwarzania tych wyrobów polega na tym, że w pierwszej kolejności wytwarza się hydrozol zawierający mieszankę różnych proszków bentonitowych: w tym proszek bentonitowy modyfikowany jonami srebra - czyli z ziarnami interkalowanymi jonami srebra oraz proszek bentonitowy modyfikowany jonami miedzi - czyli z ziarnami interkalowanymi jonami miedzi. Mieszanka tych dwóch proszków zawiera łącznie od 2 do 8% wag. metali. Natomiast hydrozol z mieszanką proszków bentonitowych wprowadza się do masy celulozowej w ilości niezbędnej do uzyskania stężenia mieszanki proszków bentonitowych w masie celulozowej nie większego niż 2%.

W przytoczonych powyżej dokumentach patentowych modyfikowany bentonit określa się jako bentonit zawierający jeden lub kilka interkalowanych jonów, w tym srebra (Ag^+), miedzi (Cu^{2+}), cynku (Zn^{2+}). Należy jednak zauważyć, że używane w tych dokumentach rozwiązania dotyczą w każdym przypadku mieszanek kilku różnych proszków bentonitowych. Zatem każda z opisanych mieszanek faktycznie zawiera ziarna bentonitu takie, że każde pojedyncze ziarno posiada interkalowane jony jedynie jednego rodzaju metalu: albo jony srebra: Ag^+ , albo jony miedzi: Cu^{2+} , albo jony cynku: Zn^{2+} . Na potwierdzenie tego warto zwrócić uwagę, że w każdym z tych dokumentów opisano jedynie metody otrzymywania modyfikowanego bentonitu, w których poszczególne proszki wytwarza się oddzielnie: poprzez mieszanie bentonitu albo z azotanem srebra, albo z siarczanem miedzi albo z siarczanem cynku. Natomiast otrzymane proszki łączy się ze sobą poprzez ich zmieszanie w zadanych proporcjach, co można wnioskować jednoznacznie po analizie przykładów wykonania opisanych w tych dokumentach. Dodatkowo, żaden z przytoczonych dokumentów nie wskazuje na uzyskanie efektu synergicznego płynącego z połączenia poszczególnych jonów metali w zmodyfikowanym bentonicie.

Z przytoczonej powyżej literatury patentowej wynika też, że sposoby modyfikacji bentonitu podlegają ciągłym modyfikacjom, obejmujących mieszanie dwóch lub trzech różnych proszków bentonitowych - każdy proszek składający się z ziaren bentonitu interkalowany tylko jednym rodzajem jonu metalu, Ag^+ bądź Cu^{2+} bądź Zn^{2+} . Proszki te miesza się w odpowiednich proporcjach celem uzyskania mieszanki bentonitowej o odpowiednim udziale ziaren bentonitowych zawierających dany rodzaj jonu metalu. Przy wytwarzaniu tego typu mieszanek bentonitowych, poprzez dobór odpowiednich jonów metali, dąży się do poprawy wykazywanych własności biobójczych mieszanki z jednoczesnym zwiększeniem wydajności procesowej ich wytwarzania poszczególnych proszków, a także obniżenia kosztów surowcowych. Mieszanki kilku różnych proszków bentonitowych znajdują zastosowanie w coraz to nowych produktach, w tym celulozowych produktach higienicznych, kosmetykach, przyborach codziennego użytku, płytach meblowych, czy artykułach budowlanych, celem nadania im własności biobójczych.

Celowym byłaby zatem dalsza modyfikacja bentonitu w kierunku poprawy uzyskiwanych własności biostatycznych i biobójczych.

Istotą wynalazku jest modyfikowany bentonit w formie ziaren interkalowanych jonami metali który zawiera ziarna bentonitu takie, że pojedyncze ziarno bentonitu jest interkalowane co najmniej dwoma różnymi jonami metali wybranymi z grupy jonów srebra (I) oraz jonów metali dwudodatnich (Me^{2+}).

Korzystnie modyfikowany bentonit zawiera ziarna bentonitu takie, że pojedyncze ziarno bentonitu jest interkalowane co najmniej dwoma różnymi jonami metali wybranymi z grupy składającej się z: Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{2+} oraz Zr^{2+} .

Korzystnie modyfikowany bentonit zawiera ziarna bentonitu takie, że pojedyncze ziarno bentonitu jest interkalowane jonami Ag^+ oraz Cu^{2+} .

Korzystnie modyfikowany bentonit zawiera ziarna bentonitu takie, że pojedyncze ziarno bentonitu jest interkalowane jonami Ag^+ oraz Zn^{2+} .

Korzystnie modyfikowany bentonit zawiera ziarna bentonitu takie, że pojedyncze ziarno bentonitu jest interkalowane jonami Ag^+ oraz Sn^{2+} .

Korzystnie modyfikowany bentonit zawiera co najmniej dwa składniki z następującej grupy: co najmniej 0,001 mola jonów srebra (I) na 1 kg bentonitu, co najmniej 0,001 mola jonów cynku (II) na 1 kg bentonitu, co najmniej 0,001 mola

jonów miedzi (II) na 1 kg bentonitu oraz od 0,001 do 1 mola jonów cyny (II) na 1 kg bentonitu.

Korzystnie modyfikowany bentonit zawiera ziarna o średnicy w zakresie od 200 nm do 50 μm .

Istotą wynalazku jest także kompozycja zawierająca modyfikowany bentonit, ziarna zeolitu i /lub włókna celulozy i/lub wodę.

Korzystnie kompozycja zawiera ziarna zeolitu takie, że pojedyncze ziarno zeolitu zawiera w swojej strukturze co najmniej dwa różne jony metali wybrane z grupy jonów srebra (I) oraz jonów metali dwudodatnich (Me^{2+}).

Korzystnie kompozycja zawiera ziarna zeolitu takie, że pojedyncze ziarno zeolitu zawiera w swojej strukturze co najmniej dwa różne jony metali wybrane z grupy składającej się z: Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{2+} oraz Zr^{2+} .

Korzystnie kompozycja zawiera udział masowy ziaren modyfikowanego bentonitu do ziaren zeolitu w zakresie od 50:1 do 5:1.

Korzystnie kompozycja zawiera włókna celulozy o wymiarach nanometrowych, w zakresie od 50 do 500 nm.

Korzystnie kompozycja zawiera do 5 do 20% włókien celulozy w odniesieniu do masy modyfikowanego bentonitu.

Korzystnie kompozycja zawiera wodę i kationowy polielektrolit w ilości niezbędnej do uzyskania wartości potencjału elektrokinetycznego tej kompozycji zbliżonego do 0 mV.

Korzystnie kompozycja zawiera poliakryloamid lub skrobię kationową - jako kationowy polielektrolit.

Korzystnie kompozycja zawiera od 0,5 do 10% wag. bentonitu w odniesieniu do całkowitej masy tej kompozycji.

Istotą wynalazku jest ponadto sposób wytwarzania modyfikowanego bentonitu w formie ziaren interkalowanych jonami metali w którym te same ziarna bentonitu miesza się z wodnymi roztworami co najmniej dwóch różnych azotanów (V) metali wybranych z grupy: azotanu (V) srebra (I) oraz azotanów (V) metali dwuwartościowych (Me (II)).

Korzystnie te same ziarna bentonitu miesza się z wodnymi roztworami co najmniej dwóch różnych azotanów (V) metali wybranych z grupy: azotanu (V) srebra (I), azotanów (V) miedzi (II), azotanu (V) cynku (II) oraz azotanu (V) cyny (II).

Korzystnie jako substrat stosuje się bentonit aktywowany jonami sodu i/lub potasu w formie wodnej zawiesiny korzystnie o stężeniu bentonitu w wodnej zawieszynie w zakresie od 5 do 30% wag.

Korzystnie ziarna bentonitu miesza się z co najmniej dwoma różnymi azotanami (V) metalu w następujących ilościach: 0,001 mola azotanu (V) srebra (I) na 1 kg bentonitu i/lub 0,005 mola azotanu (V) cynku (II) na 1 kg bentonitu i/lub 0,001 mola azotanu (V) miedzi (II) na 1 kg bentonitu i/lub od 0,001 do 1 mola azotanu (V) cyny (II) na 1 kg bentonitu.

Korzystnie po wymieszaniu z azotanami (V) co najmniej dwóch różnych metali, ziarna modyfikowanego bentonitu przemywa się i odwadnia po czym miesza się ziarna modyfikowanego bentonitu z wodną mieszaniną włókien celulozy o wymiarach nanometrowych, w zakresie od 50 do 500 nm i polielektrolitu.

Korzystnie ziarna modyfikowanego bentonitu miesza się z wodną mieszaniną zawierającą od 5 do 20% włókien celulozy o wymiarach nanometrowych oraz od 0,1 do 1 % polielektrolitu, po czym uzyskaną mieszaninę rozcieńcza się wodą do stężenia modyfikowanego bentonitu w tej mieszaninę w zakresie od 0,1 do 2% , i nanosi się rozcieńczoną mieszaninę metodą natryskową na powierzchnie celulozowe.

Przedmiot wynalazku przedstawiono w przykładzie wykonania na rysunku na którym: Fig. 1 przedstawia schematycznie sposób wytwarzania modyfikowanego bentonitu o poprawionych własnościach biostatycznych i biobójczych; Fig. 2 przedstawia poglądowo fragment ziarna bentonitu interkalowanego dwoma różnymi jonami metali: srebra i miedzi, w jego pozycjach wymiennych.

Sposób wytwarzania modyfikowanego bentonitu obejmuje mieszanie bentonitu, a korzystnie aktywowanego bentonitu zawierającego interkalowane jony sodu (Na^+) i/lub potasu (K^+) z solami azotowymi co najmniej dwóch różnych metali wybranych z grupy składającej się z: jonu srebra (I) Ag^+ oraz dwudodatnich jonów metali (Me^{2+}), korzystnie wybranych z grupy składającej się z jonów: miedzi (II) (Cu^{2+}), cynku (II) (Zn^{2+}), cyny (II) (Sn^{2+}), cyrkonu (II) (Zr^{2+}), niklu (II) (Ni^{2+}), bizmutu (II) (Bi^{2+}) oraz kobaltu (II) (Co^{2+}).

W wyniku prowadzonego procesu uzyskuje się modyfikowany bentonit, w którym pojedyncze ziarno bentonitu jest interkalowane co najmniej dwoma różnymi

jonami metali. W efekcie otrzymany modyfikowany bentonit zawierający w jednym ziarnie co najmniej dwa różne jony metali, wykazuje poprawione własności biobójcze, w tym nawet kilkakrotny wzrost działania biobójczego, w zależności od rodzaju jonów metali zawartych w pojedynczym ziarnie modyfikowanego bentonitu.

Jako surowiec bentonitowy w procesie stosuje się bentonit, a bardziej korzystnie bentonit aktywowany, w tym bentonit interkalowany jonami sodu (Na^+) i/lub potasu (K^+). Rodzaj jonów zawartych w strukturze aktywowanego bentonitu decyduje o wielkości przerwy między-pakietowej w strukturze bentonitu. Bentonit aktywowany: bentonit-Na/K charakteryzuje się większymi przerwami między-pakietowymi w swojej strukturze, dzięki czemu w przypadku jego stosowania wymiana jonów między-pakietowych czyli modyfikacja bentonitu zachodzi szybciej niż w przypadku bentonitu aktywowanego tylko jonami sodu (Na^+) (bentonit-Na) o mniejszym promieniu jonowym niż jony potasu: K^+ . W opracowanym sposobie stosować można na przykład bentonit-Na/K dostępny handlowo.

Ponadto, w opracowanym sposobie jako surowiec wyjściowy stosować można naturalny bentonit – nieaktywowany, zawierający między-pakietowe jony Ca^{2+} i/lub Mg^{2+} , niemniej jednak w tym przypadku uzyskuje się produkt o gorszych własnościach biobójczych.

Ponadto jak przedstawiono na Fig. 1, opcjonalnie w opracowanym sposobie jako surowiec wyjściowy można stosować mieszankę bentonitu i zeolitu, lub bentonitu aktywowanego i zeolitu, korzystnie w proporcjach wagowych bentonit lub bentonit aktywowany : zeolit w zakresie od 50:1 do 5:1.

Celem wytworzenia modyfikowanego bentonitu o własnościach biobójczych, jak schematycznie przedstawiono, na Fig. 1 surowiec wyjściowy: bentonit lub bardziej korzystnie bentonit modyfikowany: jonami sodu i/lub potasu, a najkorzystniej: bentonit-Na/K, lub opcjonalnie jego mieszankę z zeolitem, rozdrabnia się w etapie 101 do uzyskania zadanego stopnia uziarnienia, w przypadku gdy nie został on wcześniej rozdrobiony. Rozdrabnianie może być realizowane za pomocą różnych urządzeń, na przykład młynów kulowych. Korzystnie bentonit rozdrabnia się do uzyskania proszku o wielkości ziaren w zakresie od 200 nm do 50 μm . Wielkość rozdrobienia bentonitu ma wpływ na biostatyczne i biobójcze własności wyrobu gotowego. Wraz ze zmniejszeniem średnicy ziaren bentonitu zwiększa się

powierzchnia kontaktu tego ziarna z potencjalnymi patogenami – w wyrobie gotowym, oraz większe jest prawdopodobieństwo wystąpienia oddziaływania dwóch różnych jonów metalu zawartych w ziarnie bentonitu z patogenem. Dla ziaren bentonitu o wielkości minimalnej do 200 nm obserwuje się ponadto działanie synergiczne obecności dwóch różnych jonów metali interkalowanych w pojedynczym ziarnie, które przejawia się znaczącym wzrostem jego własności biobójczych. Ziarna o takiej wielkości, nie przenikają także przez błony śluzowe do organizmu człowieka, dzięki czemu może być on bezpiecznie stosowany jako dodatek do różnych wyrobów higienicznych, w tym kosmetyków, bez ryzyka negatywnego wpływu na organizm człowieka. Ponadto, ziarna modyfikowanego bentonitu o wielkości maksymalnej do 50 μm charakteryzują się lepszą przyczepnością do różnych powierzchni, dzięki czemu wyroby natryskiwane modyfikowanym bentonitem wykazują trwalsze własności biostatyczne i biobójcze. Wielkość ziaren stosowanego opcjonalnie zeolitu mieści się w takim samym zakresie jak bentonitu.

W etapie 102 z rozdrobnionego bentonitu wytwarza się wodną zawiesinę o pH w zakresie korzystnie od 6 do 9 zależnie od rodzaju bentonitu. Wartość pH reguluje się poprzez dodatek kwasu lub zasady, przykładowo takich jak: HNO_3 , CH_3COOH lub KOH . Następnie w etapie 103 do wytworzonej zawiesiny wprowadza się kolejno wodne roztwory soli co najmniej dwóch różnych metali wybranych z grupy: Ag^+ , oraz Me^{2+} , przy czym korzystnie jako kationy dwuwartościowe metali Me^{2+} , w etapie 103 stosować można: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Zr^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{2+} bądź Co^{2+} . Korzystnie jony metali wprowadza się do wodnej zawiesiny w postaci azotanów (V), czego zaletą jest możliwość łatwego oczyszczenia produktu z azotanów, na dalszym etapie procesu. Azotany, stanowiące zanieczyszczenie wyrobu gotowego można usuwać w wyniku przemywania wodą, lub w wyniku wygrzewania produktu reakcji w temperaturze korzystnie w zakresie 150 - 200°C, w której azotany ulegają rozkładowi oraz w postaci tlenków są z produktu wydzielane. Dodatkowo, wszystkie sole kwasu azotowego (V) są dobrze rozpuszczalne, dzięki czemu w mieszaninie reakcyjnej nie obserwuje się wytrącania osadów, co zmieniałoby postęp wymiany jonowej – interkalacji i skład ostatecznego produktu.

W etapie 1030, sole poszczególnych metali w postaci wodnych roztworów, w tym przykładowo: azotanu (V) srebra (I), azotanu (V) cynku (II), azotanu (V) miedzi (II), azotanu (V) cyny (II), azotanu (V) cyrkonu (II), azotanu (V) niklu (II), azotanu (V)

kobaltu (II) można wprowadzać do wodnej zawiesiny bentonitu. W przypadku zrównoważonych ilości interkalowanych kationów roztwory ich soli można podawać łącznie, lub w dowolnej kolejności, w warunkach stałego mieszania. Przy czym korzystniej wodne roztwory soli wprowadza się w wybranej kolejności: roztwór soli jednego metalu wprowadza się, po zakończeniu wprowadzania roztworu soli innego metalu, co zapewnia bardziej równomierne stężenie kationów metali w roztworze. W przypadku zastosowania znacznie mniejszych ilości interkalowanych w bentonicie kationów srebra, najlepiej wyminę jonową zaczynać od dodania roztworu azotanu (V) srebra (I) o odpowiednim stężeniu, a następnie roztworów pozostałych kationów aż do otrzymania pełnego lub częściowego wysycenia zgodnie z ustalonym stopniem wymiany. Ciągłe mieszanie w etapie 103 zapewnia dobre rozprowadzenie wszystkich jonów metali w całej objętości mieszaniny, dzięki temu każde ziarno bentonitu jest interkalowane wszystkimi rodzajami jonów metali, które są obecne w tej mieszaninie. Innymi słowy: pojedyncze ziarno bentonitu, w wyniku prowadzonego procesu jest heterointerkalowane. Na Fig. 2 w postaci rysunku poglądowego, jako przykład wykonania, fragment ziarna bentonitu interkalowanego dwoma różnymi jonami metali: srebra i miedzi, w jego pozycjach wymiennych.

Celem uzyskania optymalnego wysycenia ziaren bentonitu jonami metali korzystnie można stosować następujące proporcje bentonitu i co najmniej dwóch różnych azotanów (V) metali w następujących ilościach: 0,001 mola azotanu (V) srebra (I) na 1 kg bentonitu i/lub 0,005 mola azotanu (V) cynku (II) na 1 kg bentonitu i/lub 0,001 mola azotanu (V) miedzi (II) na 1 kg bentonitu i/lub od 0,001 do 1 mola azotanu (V) cyny (II) na 1 kg bentonitu. A bardziej korzystnie można stosować następujące proporcje bentonitu i soli metali: 0,005 mola azotanu (V) srebra (I) na 1 kg bentonitu, 0,005 mola azotanu (V) cynku (II) na 1 kg bentonitu, 0,005 mola azotanu (V) miedzi (II) na 1 kg bentonitu, oraz od 0,01 do 1 mola azotanu (V) innego metalu Me (II) na 1 kg bentonitu, w tym na przykład azotanu (V) cyny (II), azotanu (V) cyrkonu (II), azotanu (V) niklu (II) bądź azotanu (V) kobaltu (II). W przypadku takiego doboru ilości reagentów reakcji, bez względu na rodzaj zastosowanych różnych jonów metali, na przykład: dwa różne jony, lub więcej niż dwa różne jony, jony metali są w całości interkalowane w ziarnach bentonitu, co dodatkowo zwiększa wydajność surowcową procesu oraz zmniejsza ilość generowanych ścieków.

Powyższe wartości dobiera się niezależnie od ilości różnych jonów metali. W szczególności w etapie 103 do wodnej zawiesiny bentonitu można wprowadzać, w formie azotanów, co najmniej dwa różne jony metali, lub przykładowo trzy różne jony metali, lub cztery różne jony metali, wybrane z grupy składającej się z: Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+} , Zr^{2+} , Co^{2+} czy Bi^{2+} w odpowiednim stężeniu i dowolnej ich kombinacji.

Po wprowadzeniu wszystkich azotanów do wodnej zawiesiny bentonitu, mieszanie korzystnie prowadzi się jeszcze przez czas niezbędny na podstawienie w pozycjach wymiennych bentonitu wszystkich jonów metali wprowadzonych w formie jonowej: rozpuszczalnych w wodzie soli azotowych (V), który korzystnie wynosi od 1 godzin do 3 godzin zależnie od masy bentonitu. W trakcie mieszania utrzymuje się temperaturę reakcji w zakresie od 10 do 30°C.

W wyniku mieszania w etapie 103, uzyskuje się produkt: modyfikowany bentonit 10 w formie wodnej zawiesiny, który w każdym ziarnie znajdują się interkalowane co najmniej dwa różne jony metali. Uzyskany produkt wykazuje poprawione działanie biostatyczne między innymi wobec patogenów takich jak: *Enterobacteriaceae*, *Escherichia coli*, *Rhodotorula mucilaginosa* oraz działanie biobójcze między innymi wobec patogenów takich jak: *Serratia marcescens*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus megatherium*. Otrzymana wodna zawiesina modyfikowanego bentonitu 10 może być ewentualnie mieszana z dodatkiem modyfikowanego zeolitu korzystnie zawierającego takie same jony metali jak modyfikowany bentonit, a zatem w postaci kompozycji biobójczej, i może być rozcieńczana wodą do uzyskania stężenia modyfikowanego bentonitu w tej zawieszynie korzystnie w zakresie od 10 do 50 %wag. Wytworzona wodna zawiesina z ewentualnym dodatkiem zeolitu, może być wykorzystywana w produkcji różnych wyrobów celem nadania im własności biobójczych, takich jak środki czystości, kosmetyki, materiały budowlane, czy materiały celulozowe, na przykład papier bądź tektura, poprzez jej nanoszenie natryskowe na wybrane powierzchnie tych wyrobów lub wprowadzana jako składnik masy na etapie wytwarzania wyrobów. Ponadto, modyfikowany bentonit 10 można wydzielić z zawiesiny na przykład poprzez filtrację i stosować jako sypki dodatek biobójczy do różnych produktów.

Opcjonalnie, w etapie 104 uzyskaną wodną zawiesinę modyfikowanego bentonitu można dodatkowo zagęszczać i przemywać wodą, bądź chelatem, celem

usunięcia z niej azotanów. Następnie w etapie 105 całość można odwodnić, przykładowo do uzyskania stopnia suchości w zakresie od 20 do 80 %wag., uzyskując oczyszczony i częściowo osuszony produkt. Zaletą zagęszczania i przemywania w etapie 104 jest zmniejszenie ilości azotanów w produkcie oraz zmniejszenie ilości wody jaka jest transportowana razem z produktem.

Opcjonalnie, odwodniony modyfikowany bentonit można mieszać w etapie 107 z wcześniej przygotowaną mieszaniną nano-włókien celulozowych i kationowego polielektrolitu, wytworzoną w etapie 106. Wytworzona kompozycja modyfikowanego bentonitu z włóknami celulozowymi i kationowym polielektrolitem 20 wykazuje poprawioną przyczepność do różnych powierzchni dlatego też nadaje się w szczególności do nanoszenia natryskowego na różnego typu wyroby, celem nadania im własności biostatycznych i biobójczych wobec różnych patogenów. Opcjonalnie do mieszaniny na etapie 107 można wprowadzać wymieniony jonowo zeolit. Dodatek zeolitu w każdym przypadku, bez względu na postać modyfikowanego bentonitu, w tym na przykład wodnej zawiesiny, czy mieszanki sypkiej, korzystnie przy zachowaniu udziałów wagowych: modyfikowany bentonit : zeolit: od 50:1 do 5:1 zapewnia dodatkowe własności produktu: w tym zwiększenie działania biobójczego, zmniejsza lepkość powstałej zawiesiny.

Otrzymany produkt: modyfikowany bentonit 10 oraz różne kompozycje zawierające modyfikowany bentonit, w tym wodna kompozycja z ewentualnymi włóknami celulozowymi 20 i/lub dodatkiem zeolitu, korzystnie zawierającego takie same jony metali jak ziarna modyfikowanego bentonitu, mogą być stosowane jako biobójczy i biostatyczny dodatek między innymi do papieru, tektury, a także innych wytworów celulozowych, przyborów toaletowych i higienicznych, na przykład pieluch, bądź ręczników papierowych, lub też materiałów budowlanych, w tym płyt drewnopodobnych, cegieł, płyt typu: plaster miodu, między innymi stosowanych do produkcji mebli i stolarki wewnętrznej, a także jako dodatek do środków czystości, w tym przykładowo: mydeł, kremów, płynów do mycia, bądź materiałów opatrunkowych, maści, żeli, w tym także do stosowania na rany. Modyfikowany bentonit oraz powyższe kompozycje zawierające modyfikowany bentonit mogą być wprowadzane do wyrobów w różny sposób celem nadania im własności biostatycznych i biobójczych, na przykład metodami natryskowymi lub jako składnik wyrobu. W przypadku wytwarzania opatrunków kompozycje zawierające modyfikowany bentonit

mogą być natryskiwane na opatrunek lub stosowane jako dodatek do substancji z której wykonany jest opatrunek.

Modyfikowany bentonit, a także różne kompozycje go zawierające mogą być nanoszone ma materiały celulozowe, takie jak karton czy papier metodą natryskową bądź dodawane do masy papierniczej jako jej składnik. Stosowanie metody natryskowej jest bardziej efektywne, gdyż cała ilość modyfikowanego bentonitu zostaje naniesiona na obrabianą powierzchnię. Opracowanym sposobem na powierzchnię można nanosić natryskowo wodną zawiesinę modyfikowanego bentonitu lub jego różne kompozycje w tym z dodatkiem zeolitów i lub nano-włókien celulozy, korzystnie o stężeniu modyfikowanego bentonitu wynoszącego co najmniej 0,2%. Przykładowo, w przypadku wytwarzania papieru natrysk kompozycji z modyfikowanym bentonitem można prowadzić w sekcji sitowej lub prasowej maszyny papierniczej, najkorzystniej w ilości niezbędnej do uzyskania pokrycia powierzchni modyfikowanym bentonitem w zakresie od 0,05 do 5 g/m², przy czym optymalną ilość dozowanego modyfikowanego bentonitu dobiera się w zależności od konkretnych potrzeb, w tym rodzaju papieru i wymaganego stopnia właściwości biostatycznych i biobójczych.

W przypadku materiałów budowlanych modyfikowany bentonit lub kompozycje go zawierające mogą być nanoszone natryskowo na wybrane powierzchnie, lub też mogą być dodawane bezpośrednio do masy na etapie wytwarzania tych wyrobów. Natomiast jako dodatek do kosmetyków, modyfikowany bentonit lub kompozycje go zawierające można dodawać jako składnik produktu.

Celem weryfikacji synergicznych własności modyfikowanego bentonitu w którym pojedyncze ziarno jest interkalowane jonami co najmniej dwóch różnych metali, przeprowadzono następujące badania mikrobiologiczne papieru z masy makulaturowej zawierającego modyfikowany bentonit. Do badań wykorzystano papier makulaturowy, który ze swojej natury zawiera bardzo dużą ilość zanieczyszczeń mikrobiologicznych. Bentonit nanoszono metodą natryskiwania w ilości około 0,25 g/m². W Tabeli 1 poniżej zestawiono charakterystykę przebadanych próbek oraz wyniki badania mikrobiologicznego – pomiary zawartości: *Enterobacteriaceae*, badanie przeprowadzono metodą wymazu z powierzchni wytworu przy użyciu gotowych wymazówek z buforem peptydowym. Następnie

próbki buforu nanoszono na jednorazowe gotowe podłoża oraz inkubowano w czasie 24 godzin w temperaturze 35°C.

Tabela 1 – wyniki pomiarów zawartości *Enterobacteriaceae* w próbkach:

Dodatek jonów w pojedynczym ziarnie bentonitu	Próbka	Ilość bakterii w próbce
Brak (referencja)	papier z masy makulaturowej bez dodatku bentonitu	1800 +/- 340 jtk/g
Zarno zawiera: srebro (Ag ⁺)	papier z masy makulaturowej z dodatkiem bentonitu (zawartość: Ag 0,02 mol/kg bentonitu)	380 +/-70 jtk/g
Ziarno zawiera srebro (Ag ⁺)	papieru z masy makulaturowej z dodatkiem bentonitu (Ag 0,1 mol/kg)	160 +/-45 jtk/g
Ziarno zawiera: cynk (Zn ²⁺)	papier z masy makulaturowej z dodatkiem bentonitu (Zn 0,4 mol/kg):	880 +/-220 jtk/g
Mieszanka: ziarna z Ag ⁺ oraz ziarna z Zn ²⁺ , w stosunku wagowym 50: 50	papieru z masy makulaturowej z dodatkiem bentonitu 50% (Ag 0,02 mol/kg) oraz 50% Zn 0,4 mol/kg):	86 +/-48 jtk/g
Ziarno zawiera: srebro + cynk (Ag ⁺ , Zn ²⁺)	papieru z masy makulaturowej z dodatkiem bentonitu (Ag 0,02 mol/kg i Zn 0,4 mol/kg):	42 +/-22 jtk/g
Ziarno zawiera: srebro + miedź (Ag ⁺ , Cu ²⁺)	papieru z masy makulaturowej z dodatkiem bentonitu (Ag 0,02 mol/kg i Cu 0,4 mol/kg):	68 +/-28 jtk/g

W Tabeli 2 zestawiono natomiast wyniki uzyskanych pomiarów aktywności mikrobiologicznej modyfikowanego bentonitu wobec grzybów i pleśni. Metodyka badań: próbki pobrano wymazówką zanurzoną w buforze. Następnie 1ml bądź jego rozcieńczenie przenoszono na jednorazowe gotowe podłoża: płytki „3M™ Petrifilm™ Yeast and Mold Count Plates” firmy 3M Food Safety (Saint Paul, USA), które umożliwiają badania pleśni i grzybów ogólnie, i inkubowano w ciągu 4 dni w temperaturze 25°C.

Tabela 2 - wyniki pomiarów zawartości pleśni i grzybów w próbkach:

Dodatek jonów w pojedynczym ziarnie bentonitu	Próbka	Ilość pleśni/grzybów próbce
Brak (referencja)	papier z masy makulaturowej bez	2400 +/- 700

	dotatku bentonitu	jtk/g
Ziarno zawiera: srebro (Ag^+)	papier z masy makulaturowej z dodatkiem bentonitu (zawartość: Ag 0,02 mol/kg bentonitu)	600 +/-200 jtk/g
Ziarno zawiera: cynk (Zn^{2+})	papier z masy makulaturowej z dodatkiem bentonitu (Zn 0,4 mol/kg):	1200 +/-200 jtk/g
Ziarno zawiera: miedź (Cu^{2+})	papier z masy makulaturowej z dodatkiem bentonitu (Cu 0,4 mol/kg):	400 +/-100 jtk/g
Ziarno zawiera: srebro + cynk (Ag^+ , Zn^{2+})	papiery z masy makulaturowej z dodatkiem bentonitu (Ag 0,02 mol/kg i Zn 0,4 mol/kg):	400 +/-100 jtk/g
Ziarno zawiera: srebro + miedź (Ag^+ , Cu^{2+})	papiery z masy makulaturowej z dodatkiem bentonitu (Ag 0,02 mol/kg i Cu 0,4 mol/kg):	120 +/-60 jtk/g

Wyniki przeprowadzonych badań potwierdziły synergiczne działanie dwóch różnych kationów zawartych w pojedynczym ziarnie modyfikowanego bentonitu według opracowanego sposobu. Stosując bentonit interkalowany samym srebrem nawet w maksymalnej dawce, wynoszącej Ag 0,1 mol na 1 kg bentonitu - czyli teoretycznie (stechiometrycznie) pozwalającej na włączenie w strukturę bentonitu wszystkich jonów srebra, a zatem bez strat procesowych - nie uzyskano takiej skuteczności biobójczej jak dla układu dwóch kationów: srebro i cynk oraz srebro i miedź interkalowanych w pojedynczym ziarnie bentonitu. Należy zatem zauważyć, że w przypadku próbki otrzymanej przy udziale roztworu jonów srebra: Ag 0,1 mol na 1 kg bentonitu – uzyskuje się bentonit o maksymalnej możliwej do uzyskania ilości jonów Ag zawartych w strukturze bentonitu, a jego działanie wobec *Enterobacteriaceae* jest znacząco mniejsze – o rząd wielkości dla wyniku wyrażonego w [jtk/g], w porównaniu z bentonitem interkalowanym jonami dwoma różnych metali w ziarnie. Ponadto mieszanka dwóch różnych proszków bentonitu zawierająca ziarna z Ag^+ oraz ziarna z Zn^{2+} , wykazywała o połowę gorsze własności biobójcze w porównaniu do modyfikowanego bentonitu zawierającego te same jony, ale zawarte w pojedynczym ziarnie bentonitu, co dodatkowo potwierdziło własności synergiczne utrzymanego układu.

Na podstawie badań można ponadto wywnioskować, że na grzyby i pleśnie korzystne działanie wykazuje w szczególności modyfikowany bentonit zawierający jony srebra i miedzi w pojedynczym ziarnie.

Przeprowadzone badanie potwierdziło zatem uzyskanie efektu synergicznego działania modyfikowanego bentonitu wytworzonego opracowanym sposobem. W szczególności zastosowanie pięciokrotnie mniejszej dawki srebra oraz dodatek miedzi bądź cynku w pojedynczym ziarnie bentonitu, pozwolił na zmniejszenie ilości mikroorganizmów w próbkach o rząd wielkości, w porównaniu do ziaren z interkalowanym jednym rodzajem jonu metalu.

PRZYKŁAD WYKONANIA 1 – modyfikowany bentonit nanoszony na papier metodą natryskową

Porcję bentonitu aktywowanego zawierającego w swojej strukturze sód i potas (bentonit-Na/K) przesiano przez sito: *mesh* powyżej 400, w którym wielkość oczka wynosiła poniżej 33 mikronów. Uzyskano przesiew z sita o masie 1 kg który skierowano do dalszego procesu, w tym: zmieszano bentonit z 3 litrami wody demineralizowanej uzyskując zawiesinę bentonitu o zawartości bentonitu około 35%. Natomiast oddzielnie, w 0,5 dm³ wody demineralizowanej przygotowano 3,4 g (czyli: 0,02 mola) azotanu srebra (AgNO₃), W oddzielnym zbiorniku w 0,5 dm³ wody demineralizowanej rozpuszczono 178 g Zn(NO₃)₂•6H₂O (czyli: 0,6 mola). Następnie zawiesinę bentonitu przeniesiono do mieszalnika, w którym był podawany ciągłemu mieszaniu. Mieszalnik stanowił zbiornik cylindryczny wyposażony w mieszadło oraz płaszcz grzewczy/chłodzący. Do mieszalnika dodawano azotan srebra niewielkimi porcjami, tak by uzyskać możliwie najlepsze rozproszczenie składnika w całej objętości. Czas dodawania azotanu srebra wynosił około 20 minut, czyli średni objętościowy strumień roztworu azotanu srebra wynosił około 0,8 ml/s (czyli: 50 ml/min). Następnie w analogiczny sposób dodano azotan cynku. Czas dodawania azotanu cynku wynosił również 20 minut. W czasie dodawania jednego i drugiego składnika bentonit był cały czas mieszany w taki sposób, że zawartość mieszalnika była w ciągłym ruchu oraz nie pozwalało to na lokalne nasycenie bentonitu jonami danego metalu. Po dodaniu składników bentonit był dalej poddawany mieszaniu w czasie 3 godzin w celu uzyskania równomiernego stężenia jonów srebra i cynku w całej objętości. W czasie mieszania temperatura bentonitu utrzymywana była przy pomocy płaszcza wodnego na poziomie 20-30°C.

Otrzymana zawiesina modyfikowanego bentonitu - bez odwodnienia lub dalszej obróbki, stanowiła gotowy produkt, który po rozcieńczeniu do koncentracji bentonitu wynoszącej 0,5%, może być наносzony na przykład metodą natryskową bezpośrednio na różne powierzchnie, w tym celulozowe takie jak papier.

Badania mikrobiologiczne:

W ramach badań mikrobiologicznych modyfikowany bentonit otrzymany wg Przykładu wykonania 1 naniesiono na papier otrzymany z masy makulaturowej oraz papier otrzymany z masy celulozowej, następnie z każdego rodzaju papieru przygotowano próbki w taki sposób, że pobrano wymaz z powierzchni papieru przy zastosowaniu gotowych wymazówek z buforem peptydowym, i naniesiono próbki buforu na jednorazowe podłoże, które inkubowano w temperaturze 35°C przez czas: 24h. Następnie przeprowadzono badania zawartości *Enterobacteriaceae* poprzez policzenie kolonii, a następnie wyniki podano w jednostce: jtk/g i zestawiono poniżej:

Badanie wykonano przy użyciu gotowych płytek wymazowych:

- dla próbek papieru z masy celulozowej bez dodatku bentonitu (referencja): 440 +/- 50 jtk/g,
- dla próbek papieru z masy makulaturowej bez dodatku bentonitu (referencja): 1000 +/- 100 jtk/g,
- dla próbek papieru z masy celulozowej z dodatkiem modyfikowanego bentonitu: 35 +/-16 jtk/g,
- dla próbek papieru z masy makulaturowej z dodatkiem modyfikowanego bentonitu: 60 +/-28 jtk/g.

Zatem badania mikrobiologiczne potwierdziły bardzo dobre własności antybakteryjne mas celulozowych z warstwą modyfikowanego bentonitu naniesionego na powierzchnię tych wyrobów metodą natryskową.

PRZYKŁAD WYKONANIA 2 - kompozycja na bazie modyfikowanego bentonitu zawierająca nano-włókna celulozy oraz kationowy polielektrolit

Porcję bentonitu aktywowanego zawierającego w swojej strukturze sód i potas (bentonit-Na/K), przesiano przez sito *mesh* powyżej 400 - o wielkości oczek poniżej 33 mikronów. Uzyskano przesiew bentonitu o masie 1 kg, który skierowano do dalszego procesu, w tym bentonit zmieszano z 4 litrami wody demineralizowanej uzyskując zawiesinę o zawartości bentonitu około 25%. Natomiast oddzielnie, w 0,5 dm³ wody demineralizowanej przygotowano 5,1 g (czyli: 0,03 mola) azotanu srebra (AgNO₃). W oddzielnym zbiorniku przygotowano w 0,5 dm³ wody rozpuszczono 148 g (czyli 0,5 mola) azotanu miedzi: Cu(NO₃)₂•6H₂O. Następnie zawiesinę bentonitu przeniesiono do mieszalnika w gdzie całość poddawano ciągłemu procesowi mieszania. Mieszalnik stanowił zbiornik cylindryczny wyposażony w mieszadło oraz płaszcz grzewczy/chłodzący. Do mieszalnika dodawano azotan srebra niewielkimi porcjami, tak by uzyskać możliwie najlepsze rozprowadzenie składnika w całej masie. Czas dodawania azotanu srebra wynosił około 10 minut, czyli średni objętościowy strumień roztworu azotanu srebra wynosił około 0,8 ml/s (czyli: 50 ml/min). Następnie w analogiczny sposób dodano azotan miedzi. Czas dodawania azotanu miedzi wynosił również 10 minut. W czasie dodawania jednego i drugiego składnika bentonit był cały czas mieszany w taki sposób, że zawartość mieszalnika była w ciągłym ruchu oraz nie pozwalało to na lokalne nasycenie bentonitu jonami danego metalu. Po dodaniu składników bentonit był dalej poddawany mieszaniu w czasie 3 godzin w celu uzyskania równomiernego stężenia jonów srebra i miedzi w całej objętości. W czasie mieszania temperatura bentonitu utrzymywana była przy pomocy płaszcza wodnego na poziomie 20-30°C.

Następnie uzyskaną zawiesinę bentonitu rozcieńczono wodą demineralizowaną do uzyskania stężenia: 10%, czyli dodano dodatkowe 5 dm³ wody. Całkowita objętość zawiesiny wynosiła zatem około 10 dm³. Proces rozcieńczania prowadzono w tym samym mieszalniku w którym następowała wymiana jonowa (czyli interkalacja jonów srebra i miedzi). Po około 15 minutach mieszania, zawartość mieszalnika przeniesiono na układ odwadniania w postaci nuczy filtracyjnej i nadmiar wody był odciągany, aż zawiesina posiadała suchość na poziomie około 25%. Zagęszczoną zawiesinę ponownie skierowano do mieszalnika i powtarzano mycia 3-krotnie. Podczas tego procesu zawartość azotanów w zawiesinie zmniejszyła się z około 60 gram do około 10 gram. Oddzielony filtrat zawierający azotany sodu i potasu, mógł

być stosowany jako substytut wody demineralizowanej w procesie przygotowywania nowej porcji zawiesiny bentonitu.

Następnie w oddzielnym zbiorniku przygotowano 50g nano-włókien celulozowych o średniej wielkości w zakresie 50nm – 500 nm, i rozcieńczono je w 1 dm³ wody. Następnie do uzyskanej zawiesiny dodano około 2 ml roztworu poliakryloamidu o stężeniu 0,25% - jako dodatku kationowego polielektrolitu. Całość mieszano bez nadmiernego napowietrzania. Dodatek tego polielektrolitu pozwolił na uzyskanie potencjału elektrokinetycznego zbliżonego do 0 mV.

Następnie otrzymaną zawiesinę bentonitu i nanocelulozy z bentonitem zmieszano, stopniowo dodając nanocelulozę i polielektrolit do bentonitu. Cały proces prowadzono mieszając całość przy bardzo ograniczonej burzliwości. Czas mieszania wynosił 15 minut, natomiast temperatura podczas mieszania musiała wynosić poniżej 35°C. Zalecana temperatura procesu to od 20 do 30°C.

Następnie otrzymaną kompozycję modyfikowanego bentonitu, nano-włókien celulozowych oraz kationowego polielektrolitu (poliakryloamidu) bez jej odwodnienia lub dalszej obróbki wykorzystano jako produkt gotowy, który po rozcieńczeniu wodą do uzyskania stężenia modyfikowanego bentonitu wynoszącego 5% dozowano do maszyny papierniczej celem w procesie wytwarzania papieru o własnościach biobójczych oraz biostatycznych.

PRZYKŁAD WYKONANIA 3 – modyfikowany bentonit zawierający w pojedynczym ziarnie bentonitu trzy różne jony metali

Bentonit aktywowany zawierający w swojej strukturze sód i potas (bentonit-Na/K), przesiano przez sito *mesh* powyżej 400 - o wielkości oczek poniżej 33 mikronów. Uzyskany przesiew bentonitu w ilości 1 kg skierowano do dalszego procesu, w którym zmieszano przesiew bentonitu z 4 litrami wody demineralizowanej uzyskując zawiesinę o stężeniu bentonitu wynoszącym około 25%. Natomiast oddzielnie, w 0,5 dm³ wody demineralizowanej przygotowano 3,4 g (czyli: 0,02mola) azotanu srebra (AgNO₃). W oddzielnym zbiorniku przygotowano w 0,5 dm³ wody rozpuszczono 59,4g (czyli: 0,2 mola) azotanu cynku: Zn(NO₃)₂•6H₂O. W kolejnym zbiorniku przygotowano w 0,5 dm³ wody w której rozpuszczono 59,2 g (czyli: 0,2

mola) azotanu miedzi: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Następnie zawiesinę bentonitu przeniesiono do mieszalnika, w którym bentonit podawano ciąglemu procesowi mieszania. Mieszalnik stanowił zbiornik cylindryczny wyposażony w mieszadło oraz płaszcz grzewczy/chłodzący. Do mieszalnika dodawano azotan srebra niewielkimi porcjami, tak by uzyskać możliwie najlepsze rozprowadzenie składnika w całej masie. Czas dodawania azotanu srebra wynosił około 10 minut, czyli średni objętościowy strumień roztworu azotanu srebra wynosił ok. 0,8 ml/s (czyli: 50 ml/min). Następnie w analogiczny sposób dodano azotan cynku i azotan miedzi. Czas dodawania azotanu cynku wynosił również 10 minut. Czas dodawania azotanu miedzi wynosił również 10 minut. Kolejność dozowanych azotanów była następująca: srebro, cynk i miedź. W czasie dodawania wszystkich trzech składników bentonit był cały czas mieszany w taki sposób, że zawartość mieszalnika była w ciągłym ruchu oraz nie pozwalało to na lokalne nasycenie bentonitu jonami danego metalu. Po dodaniu wszystkich azotanów bentonit był dalej poddawany mieszaniu w czasie 3 godzin w celu uzyskania równomiernego stężenia jonów srebra, cynku i miedzi w całej objętości. W czasie mieszania temperatura bentonitu utrzymywana była przy pomocy płaszcza wodnego na poziomie 20-30°C.

Następnie otrzymany bentonit bez odwodnienia lub dalszej obróbki stanowił gotowy produkt, który po rozcieńczeniu do koncentracji 0,5% mógł być natrykiwany bezpośrednio materiały budowlane. Uzyskano zatem modyfikowany w którym każde pojedyncze ziarno zawiera interkalowane trzy różne jony metali: Ag^+ , Cu^{2+} oraz Zn^{2+} .

PRZYKŁAD WYKONANIA 4 – kompozycja na bazie modyfikowanego bentonitu zawierająca nano-włókna celulozy oraz kationowy polielektrolit do nanoszenia metodą natryskową na opatrunki

Porcję bentonitu aktywowanego zawierającego w swojej strukturze sód i potas (bentonit-Na/K), przesiano przez sito *mesh* powyżej 400 o wielkości oczek poniżej 33 mikronów. Uzyskano przesiew z sita o masie 1 kg, który skierowano do dalszego procesu, w którym 1 kg bentonitu (przesiewu) zmieszano z 4 litrami wody demineralizowanej uzyskując zawiesinę o stężeniu bentonitu wynoszącym około 25%. Natomiast oddzielnie, w 0,5 dm³ wody demineralizowanej przygotowano 8,5 g (czyli: 0,05mola) azotanu srebra (AgNO_3). W oddzielnym zbiorniku przygotowano w

0,5 dm³ wody rozpuszczono 148 g (czyli: 0,5 mola) azotanu miedzi: Cu(NO₃)₂•6H₂O. Następnie zawiesinę bentonitu przeniesiono do mieszalnika w którym całość podawano ciąglemu procesowi mieszania. Mieszalnik stanowił zbiornik cylindryczny wyposażony w mieszadło oraz płaszcz grzewczy/chłodzący. Do mieszalnika dodawano azotan srebra niewielkimi porcjami, tak by uzyskać możliwie najlepsze rozprowadzenie składnika w całej masie. Czas dodawania azotanu srebra wynosił około 10 minut, czyli średni objętościowy strumień roztworu azotanu srebra wynosił ok. 0,8 ml/s (50 ml/min). Następnie w analogiczny sposób dodano azotan miedzi. Czas dodawania azotanu miedzi wynosił również 10 minut. W czasie dodawania jednego i drugiego składnika bentonit był cały czas mieszany w taki sposób, że zawartość mieszalnika była w ciągłym ruchu oraz nie pozwalało to na lokalne nasycenie bentonitu jonami danego metalu. Po dodaniu składników bentonit był dalej poddawany mieszaniu w czasie 3 godzin w celu uzyskania równomiernego stężenia jonów srebra i miedzi w całej objętości. W czasie mieszania temperatura bentonitu utrzymywana była przy pomocy płaszcza wodnego na poziomie 20-30°C.

Następnie uzyskaną zawiesinę modyfikowanego bentonitu rozcieńczano wodą demineralizowaną do stężenia modyfikowanego bentonitu wynoszącego 5%, czyli dodano dodatkowe 15 dm³ wody. Całkowita objętość zawiesiny wynosiła około 20 dm³. Proces rozcieńczania prowadzono w tym samym mieszalniku, w którym następowała wymiana jonowa. Po około 15 minutach mieszania, zawartość mieszalnika przenoszona była na układ odwadniania w postaci wirówki i nadmiar wody był odciągany, do uzyskania suchości zawiesiny wynoszącej około 35%. Zagęszczoną zawiesinę skierowano ponownie do mieszalnika i proces mycia powtarzano 5-krotnie. W wyniku przemywania (mycia) zawartość azotanów w zawieszynie zmniejszyła się z około 62 gram do wartości poniżej 3 gram. Oddzielony filtrat zawierający azotany sodu i potasu, może być stosowany jako substytut wody demineralizowanej w procesie przygotowywania kolejnej porcji zawiesiny bentonitu.

Następnie w oddzielnym zbiorniku przygotowano 200g nano-włókien celulozowych o średniej wielkości 250 nm i rozcieńczono je w 1 dm³ wody. Następnie dodawano do zawiesiny 10g skrobi kationowej (jako kationowy polielektrolit) i całość podgrzewano do temperatury 95°C. Temperaturę tę utrzymywano przez 5 minut zapewniając ciągłe mieszanie. Następnie zawiesinę schładzano do temperatury poniżej 30°C.

Następnie otrzymaną zawiesinę bentonitu zmieszano zawiesiną nano-włókien celulozowych ze skrobią kationową, stopniowo wprowadzając zawiesinę nano-włókien celulozy i skrobi kationowej do zawiesiny bentonitu. Proces prowadzono mieszając całość w warunkach wysokiej burzliwości: duża szybkość obrotowa mieszadła wynosząca powyżej 2000 obr./min, tak by uzyskać jednorodną zawiesinę. Następnie zmniejszono szybkość mieszania i prowadzono proces mieszania przy ograniczonej burzliwości przez kolejne 10 minut. Temperatura podczas mieszania wynosiła od 20 do 30°C.

Tak otrzymaną wodną kompozycję modyfikowanego bentonitu, nano-włókien celulozowych oraz kationowego polielektrolitu bez jej odwodnienia lub dalszej obróbki zastosowano jako gotowy produkt, który po rozcieńczeniu wodą do uzyskania stężenia modyfikowanego bentonitu wynoszącego 2% można nanosić metodą natryskową na powierzchnie bibulek z nano-włókien celulozowych, do stosowania jako materiał opatrunkowy.

PRZYKŁAD WYKONANIA 5 – kompozycja na bazie modyfikowanego bentonitu zmieszanego z emulsją parafinową

Modyfikowany bentonit zawierający w pojedynczym ziarnie interkalowane jony Ag^+ i Cu^{2+} , otrzymano jednakowym sposobem jak w Przykładzie wykonania 4 z tą różnicą, że uzyskaną zawiesinę modyfikowanego bentonitu rozcieńczano następnie wodą demineralizowaną do stężenia modyfikowanego bentonitu wynoszącego 20%, czyli dodano dodatkowe 1 dm³ wody. Całkowita objętość zawiesiny wynosiła około 5 dm³. Proces rozcieńczania prowadzono w tym samym mieszalniku, w którym następowała wymiana jonowa. Następnie do mieszalnika dodawano 5 dm³ emulsji parafinowej o zawartości parafiny wynoszącej 20%. W celu zmniejszenia lepkości dodawano regulatora pH w postaci 100 ml 20%-owego wodnego roztworu kwasu octowego. Dodatek kwasu octowego korzystnie wpływał na wymieszanie się emulsji parafiny ze zmodyfikowanym bentonitem. Proces mieszania prowadzono w czasie 1 godziny. Następnie całość pozostawiano na 1 godzinę bez mieszania.

Tak otrzymaną wodną kompozycję modyfikowanego bentonitu, emulsji parafinowej i regulatora pH o stężeniu ok 20% można nanosić metodą powlekania z użyciem

pręta, noża powietrznego lub wału na papiery opakowaniowe w celu uzyskania papieru o właściwościach biobójczych. Ta metoda powlekania nadaje się w szczególności dla papierów o gramaturze powyżej 60g/m².