



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00751

(22) Data de depozit: 15/11/2019

(41) Data publicării cererii:
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI, STR. PROF. DR. DOC.
DIMITRIE MANGERON NR. 67, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• STAN CORNELIU - SERGIU,
BLD. ȚUȚORA, NR.7C, BL.E3, SC.C, ET.3,
AP.16, IAȘI, IS, RO;
• SECULA MARIUS - SEBASTIAN,
STR.MUȘATINI, NR.4, BL.M8, SC.A, ET.4,
AP.18, IAȘI, IS, RO;
• SIMIONESCU BOGDAN,
STR.GANEA NICOLAE, NR.30, ET.4, AP.9,
IAȘI, IS, RO

(54) HIDROGEL FLUORESCENT PE BAZĂ DE NANOSTRUCTURI
DE CARBON PENTRU PROTECȚIA LA RADIAȚII UV SOLARE

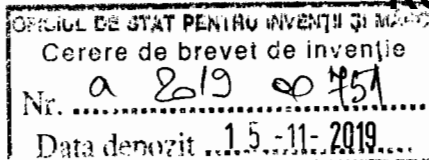
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un hidrogel fluorescent pe bază de nanostructuri de carbon pentru protecția la radiații solare. Procedeu, conform invenției, constă în introducerea în mediu apos a unor nanostructuri de carbon preparate prin piroliza parțială a unui complex al N-hidroxifitalimidei cu Fe³⁺ într-o matrice polimerică de

poli(acid acrilic) și adăugarea unui emulgator de tip poloxamer, rezultând un hidrogel fluorescent cu protecție la radiații UV solare prin translatarea fonică din zona UV în zona verde a spectrului vizibil.

Revendicări: 1





27

HIDROGEL FLUORESCENT PE BAZĂ DE NANOSTRUCTURI DE CARBON PENTRU PROTECȚIA LA RADIAȚII UV SOLARE

Invenția se referă la un hidrogel fluorescent cu conținut de nanostructuri de carbon, care permite diminuarea efectelor produse de expunerea la radiații UV solare, și la un procedeu de preparare a acestuia. Hidrogelul este preparat prin introducerea unor nanostructuri de carbon fluorescente dispersate în mediu apos, obținute prin piroliza parțială a unor complecși ai N-hidroxiftalimidei într-o matrice polimerică de poli(acid acrilic) în prezența unui emulsifiant (poloxamer). Efectul de protecție contra expunerii la radiații UV solare se realizează prin adsorbția radiației UV la nivelul nanostructurilor de carbon urmată de emisia fluorescentă situată în zona inferioară a spectrului vizibil, fotonii rezultați având un nivel energetic mult inferior, limitând astfel efectele distructive asupra structurilor chimice sau biochimice.

Se cunosc hidrogeluri pentru protecția la radiația UV, obținute prin introducerea de nanoparticule de TiO_2 în matrici polimerice obținute prin copolimerizarea 3-metacrilamida-propil-clorurii de trimetilamoniu cu 4-vinilbenzensulfonat de sodiu [1] sau cele obținute prin introducerea unor nanoparticule polimerice în matrici de poli(hidroxietilmetacrilat) [2]. Hidrogeluri fluorescente au fost preparate prin introducerea unor nanoparticule obținute din compuși de ytriu și sodiu dopate cu yterbiu și erbiu având formula $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ în matrici polimerice de poli(acrilamidă) [3]. Nanostructuri de carbon obținute prin procesarea termică a ceaiului verde au fost introduse în matrici de chitosan obținându-se hidrogeluri fluorescente peliculogene [4]. Într-o altă abordare, prin introducerea unor nanostructuri de carbon modificate cu poli-etilenimină în matrici de celuloză microcristalină se obține un hidrogel sensibil la prezența ionilor Fe^{3+} [5]. Hidrogeluri fluorescente termosensibile au fost preparate prin introducerea unor nanostructuri de carbon într-o matrice polimerică de poli(N-izopropil acrilamidă) [6]. Într-un alt studiu, nanostructuri de carbon au fost introduse în matrici biopolimerice de hialuronat de sodiu obținându-se hidrogeluri fluorescente cu emisie dependentă de pH sau de prezența unor enzime, biomolecule etc [7].

Principalele dezavantaje ale hidrogelurilor fluorescente raportate până în prezent sunt:

- în unele cazuri utilizează compuși fluorescenți care prezintă un anumit grad de toxicitate sau nu sunt biocompatibili;
- nu prezintă o emisie fluorescentă suficient de intensă pentru a conferi un grad ridicat de protecție la radiații UV solare;
- în multe cazuri nu permit obținerea unor pelicule care pot fi aplicate facil pe suprafața epidermei sau a altor suprafețe care necesită protecție la radiații UV solare;
- preparare laborioasă și costuri de obținere ridicate datorită reactivilor necesari.

Cele mai asemănătoare hidrogeluri fluorescente sunt cele preparate prin introducerea de nanostructuri de carbon obținute prin procesarea termică a ceaiului în matrici de chitosan [4] și cele preparate prin introducerea nanostructurilor de carbon într-o matrice de poli(N-izopropil acrilamidă) [6].

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția este obținerea unui hidrogel fluorescent pelculogen prin introducerea în mediu apos a unor nanostructuri de carbon obținute prin piroliza parțială a unui complex al N-hidroxiftalimidei cu Fe^{3+} într-o matrice polimerică de poli(acid acrilic) în prezența unui emulsifiant (poloxamer) care permite protecția la radiații UV solare prin translarea fonică din zona UV în zona verde a spectrului vizibil.

Soluția problemei tehnice constă în prepararea într-o primă etapă a nanostructurilor de carbon prin procesarea termică în condiții controlate a unui complex al Fe^{3+} cu N-hidroxiftalimida la un raport de combinare metal/ligand de 1/3, urmată de separare, selecție dimensională și redispersie în mediu apos în care se dizolvă matricea polimerică de poli(acid acrilic) și adăugarea unui emulsifiant (poloxamer) care permite o bună dispersie a nanostructurilor de carbon în matricea polimerică și obținerea unui hidrogel optic transparent fluorescent pelculogen.

Principalele avantaje ale invenției propuse sunt:

- obținerea unei protecții eficiente contra expunerii la radiații UV solare prin absorbția acestora și reconversia prin fluorescență, fotonii rezultați în urma proceselor radiative fiind localizați în zona verde a spectrului vizibil, caracterizați prin energii mult scăzute față de cele ale fotonilor UV incidenți, diminuându-se astfel efectul distructiv exercitat asupra structurilor chimice expuse;

- hidrogelul având consistența unei paste poate fi aplicat facil sub formă de pelicule pe suprafețele care necesită protecție la radiații UV solare;
- hidrogelul fluorescent peliculogen este biocompatibil;
- procedeu de preparare facil cu costuri de producție reduse.

Conform invenției, obținerea hidrogelului fluorescent pentru protecția la radiații UV solare implică într-o primă etapă prepararea nanostructurilor de carbon prin procesarea pirolitică a unui complex a Fe^{3+} cu N-hidroxiftalimida la un raport de combinare metal/ligand de 1/3 obținut prin reacția clorurii ferice cu N-hidroxiftalimida într-un mediu format din apa-alcool etilic la un raport volumetric de 60/40%, sub agitare, la o temperatură de 45-50°C, timp de 20-24 ore. Complexul obținut este uscat la vid și purificat prin spălări repetate cu apă, urmate de separare și reuscare la vid, produsul rezultat fiind procesat pirolitic la temperatura de 210°C timp de 6-7 min., urmat de inundarea bruscă a produsului de piroliză cu apă la temperatura de 4-5°C obținându-se astfel o dispersie brută de nanostructuri de carbon dopate cu Fe^{3+} . Dispersia apoasă astfel obținută este supusă unor operațiuni succesive de centrifugare pentru eliminarea urmelor de precursor neprocesat și selecția dimensională a nanostructurilor de carbon. Se obține o dispersie cu aspect limpede și culoare ușor gălbuie cu un conținut de nanoparticule având dimensiuni cuprinse în intervalul 15-50 nm. Dispersia apoasă este expusă la o sursă de radiație UV (370 nm) pe parcursul a 25-30 min., perioadă în care emisia fluorescentă a nanostructurilor de carbon dispersate virează de la albastru la verde intens. În continuare, în dispersia cu aspect limpede obținută se dizolvă poli(acid acrilic) (Mw 450000) și emulsifiant (poloxamer) într-un raport masic de 1/6. Operația de dizolvare decurge sub agitare energetică la o temperatură de cca. 30°C. Se obține astfel un hidrogel optic transparent cu consistență vâscoasă și emisie fluorescentă intensă situată în zona verde a spectrului vizibil. În funcție de domeniul de utilizare, vâscozitatea hidrogelului poate fi modificată prin creșterea/scăderea corespunzătoare a cantităților de poli(acid acrilic) și poloxamer. Caracteristicile reologice permit dispunerea facilă a hidrogelului astfel preparat pe suprafețe diverse (inclusiv epidermă), în funcție de cantitatea aplicată obținându-se pelicule de grosimea dorită. Pelicula de hidrogel fluorescent reduce semnificativ impactul radiațiilor UV solare incidente la suprafața protejată prin conversia fotonilor UV (cu energii ridicate) în fotoni cu lungimi de undă situate în zona verde a spectrului vizibil mai puțin susceptibili de a produce efecte negative asupra suprafețelor expuse.

În continuare este prezentat un exemplu de realizare a invenției în vederea obținerii unui hidrogel fluorescent pe bază de nanostructuri de carbon pentru protecția la radiații UV solare.

- într-o procedură experimentală tipică, etapa inițială implică prepararea complexului Fe^{3+} -N-hidroxiftalimidă. Reacția de complexare dintre FeCl_3 (0,25 g) și N-hidroxiftalimidă (0,76 g) se desfășoară într-un mediu format dintr-un amestec apă (30 mL) și alcool etilic (20 mL), temperatură de 45-50°C, sub agitare timp de 20-24 ore. Precipitatul rezultat este separat de mediul de reacție și spălat de minim 3 ori cu apă distilată. Complexul purificat este uscat la vid obținându-se o pulbere de culoare maro închis. Nanostructurile de carbon sunt preparate prin piroliza complexului preparat anterior. Procesul de piroliză decurge la temperatura de 210°C timp de 6-7 min. într-un recipient din cuarț sub atmosferă protectoare de azot. Produsul rezultat după finalizarea etapei de piroliză este inundat brusc cu cca. 30-40 mL apă distilată cu temperatura de 4-5°C obținându-se astfel o dispersie brută de nanostructuri de carbon dopate cu Fe^{3+} . În continuare, dispersia apoasă de nanostructuri de carbon dopate cu Fe^{3+} este centrifugată consecutiv de 2 ori la o turație de 15000 rpm, timp de 15 min., după fiecare centrifugare colectându-se supernatantul. După centrifugare se obține o dispersie apoasă cu aspect limpede, de nanostructuri de carbon dopate cu Fe^{3+} , purificate și selectate dimensional. Nanostructurile de carbon aflate în suspensie sunt activate fotoemisiv prin expunerea la o lampa UV (370 nm) timp de 25-30 min., obținându-se o dispersie cu emisie fluorescentă pronunțată în zona verde a spectrului vizibil. Prepararea hidrogelului constă în dizolvarea sub agitare energetică a 0,72 g de poli(acid acrilic) (Mw 450000) concomitent cu adăugarea a 0,12 g poloxamer (Koliphor P188) în 20 mL dispersie apoasă de nanostructuri de carbon dopate cu Fe^{3+} preparate anterior. Agitarea este continuată la o temperatură de 30-35°C până la dizolvarea totală a matricii polimerice și emulsifiantului, obținându-se hidrogelul vâscos cu aspect transparent care prezintă o emisie fluorescentă intensă în zona verde a spectrului vizibil.

Bibliografie

- [1] X. He, M. Wang, C. Zhang, L. Liu, Preparation of high toughness nanocomposite hydrogel with UV protection performance and self-healing property, *Journal of Nanoparticle Research*, 19 (7) 2017, 229, DOI: 10.1007/s11051-017-3925-4.
- [2] S. Gause, A. Chauhan, Incorporation of ultraviolet (UV) absorbing nanoparticles in contact lenses for Class 1 UV blocking, *Journal of Material Chemistry B*, 4 (2) 2016, 327-339, DOI: 10.1039/C5TB01532D.
- [3] Y. Dong, M. Lin, G. Jin, Y.I. Park, M. Qiu, Y. Zhao, H. Yang, A. Li, .T.J. Lu, Fabrication of fluorescent composite hydrogel using in situ synthesis of upconversion nanoparticles, *Nanotechnology*, 28 (17) 2017, 175702, DOI: 10.1088/1361-6528/aa6564.
- [4] A. Konwar, N. Gogoi, G. Majumdar, D. Chowdhury, Green chitosan –carbon dots nanocomposite hydrogel film with superior properties, *Carbohydrate Polymers*, 115, 2015, 238-245, DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.08.021
- [5] C. Cheng, M. Xing, Q. Wu, Green synthesis of fluorescent carbon dots/hydrogel nanocomposite with stable Fe³⁺ sensing capability, *Journal of Alloys and Compounds*, 790, 2019, 221-227, DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.03.053.
- [6] D. Zhao, W. Ma, R. Wang, X. Yang, J. Li, T. Qiu, X. Xiao, The Preparation of Green Fluorescence-Emissioned Carbon Dots/Poly(N-Isopropylacrylamide) Temperature-Sensitive Hydrogels and Research on Their Properties, *Polymers (Basel)*, 11(7) 2019, 1171, DOI: 10.3390/polym11071171.
- [7] C. Shen, Y. Zhao, H. Liu, Y. Jiang, H. Li, S. Lan, H. Bao, B. Yang, Q. Lin, Dynamically crosslinked carbon dots/biopolymer hydrogels exhibiting fluorescence and multi-stimuli logic-gate responses, *Polymer Chemistry*, 9 (18) 2018, 2478-2483, DOI:10.1039/C8PY00165K.

REVENDICĂRI

1. Hidrogel fluorescent cu caracteristici care permit dispunerea sub formă de pelicule pe suprafețe diverse, pe bază de nanostructuri de carbon, utilizabil la protecția contra radiațiilor UV solare, **caracterizat prin aceea că:** permite absorbția fotonilor UV din radiația solară urmată de emisia fonică în domeniul verde al spectrului vizibil, preparat prin introducerea unor nanostructuri de carbon dopate cu Fe^{3+} obținute prin procesarea pirolitică la temperatura de 210°C , timp de 6-7 min. a unui complex Fe^{3+} - N-hidroxiftalimidă, urmată de dispersia acestora în apă, fotoactivare, purificare și selecție dimensională, într-o matrice polimerică de poli(acid acrilic), în prezența unui emulsifiant de tip poloxamer.