



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00784

(22) Data de depozit: 02.09.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.03.2012 BOPI nr. 3/2012

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL DE CHIMIE  
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN  
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ  
NR. 41 A, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:  
• CIOLACU DIANA ELENA,  
ALEEA TRANDAFIRILOR NR. 11, IAȘI, IS,  
RO;  
• CAZACU GEORGETA, ȘOS. JUȚORA  
NR. 9B, BL. G2, ET. 3, AP. 24, IAȘI, IS, RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE ALE UNOR HIDROGELURI  
ABSORBANTE PE BAZĂ DE CELULOZĂ-LIGNINĂ

(57) Rezumat:

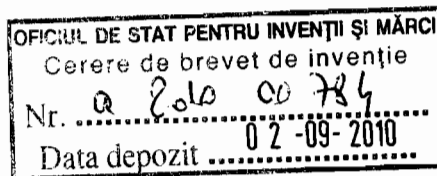
Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor hidrogeluri absorbante pe bază de celuloză-lignină/rășină lignin-epoxidică, prin reticularea unui amestec din celuloză, dizolvată la -30°C, într-o soluție 8,5% de NaOH, lignină/rășină lignin-epoxidică și epiclorhidrină la 85°C, timp de 7 h, după care hidrogelul rezultat se

spală, pentru îndepărtarea impurităților, și cu acetonă, pentru îndepăărarea epiclorhidrinei, după care se usucă sub vid.

Revendicări: 1



30



## **PROCEDEU DE OBTINERE ALE UNOR HIDROGELURI ABSORBANTE PE BAZA DE CELULOZA-LIGNINA**

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unor hidrogeluri pe bază de celuloză și lignină, cu utilizări în domeniul agricol, farmaceutic și medical. Acest procedeu constă în reticularea cu epichelorhidrină a amestecului format din celuloză tratată, în prealabil, cu soluție hidroxid de sodiu la temperaturi scăzute, și lignină.

Sistemele polimere reticulate au un aspect de gel, și se caracterizează printr-o capacitate mare de absorbție a apei sau a fluidelor biologice și proprietăți de rezistență și elasticitate într-un domeniu larg.

Celuloza, cel mai abundent polimer natural regenerabil, este un produs caracterizat prin hidrofilie înaltă, biodegradabilitate și biocompatibilitate. Aceste proprietăți stau la baza obținerii unor rețele tridimensionale de tip hidrogel, larg utilizate în diferite domenii cum ar fi agricol, alimentar, cosmetic, farmaceutic și medical.

În documentul EP 0872275 A2 se dezvăluie o metodă de obținere a unui hidrogel celulozic transparent prin regenerarea celulozei dintr-o soluție apoasă care conține un solvent organic în proporție de 20-95% wt%. Hidrogelul celulozic stă la baza obținerii

*Handwritten signatures:*  
Tib  
Klojoc

unui material oftalmic. Din brevetul WO 2004/064880 A1 se cunoaște o metodă de realizare a unor pansamente sub forma unor hidrogeluri pe bază de celuloză bacterială. Produsul obținut prin această metodă are biodegradabilitate mare și stabilitate dimensională foarte bună.

Lignina este un polimer fenolic complex cu masă moleculară mare, care se obține ca produs secundar în industria de fabricare a celulozei din produse vegetale regenerabile. Lignina se caracterizează prin toxicitate scăzută, stabilitate termică, proprietăți coloidale, proprietățile antioxidante și antimicrobiene. Lignina este folosită în diverse sisteme polimerice tridimensionale ca dispersant, agent de complexare, de stabilizare (antioxidant) sau sub formă de geluri pentru absorbția și desorbția cu viteză controlată a unor fertilizatori sau pesticide.

Lignina complexată cu diferite polizaharide, indică o activitate tumor-specifică citotoxică, și de asemenea, prin directă interacțiune cu virusii, s-a identificat o activitate antivirală. Activitatea anti-HIV a ligninei este semnificativ mai mare decât a taninurilor și flavonoidelor, se arată în Cazacu, G., Popa, V.I., „Lignin-based blends” în *Handbook of Polymer Blends and Composites*, vol. 4B 565, Ed. Vasile C., Kulshreshtha A.K., Rapra Technology Ltd., 2003.

Se cunosc cercetări privind utilizarea unor matrici pe bază de lignină ca sisteme de eliberare controlată a diferitor agenți biologic activi, descrise în brevetele US 3929453 și US 3813236. Brevetul US 4244728 dezvăluie un procedeu de obținere a unui gel pe bază de lignină alcalină prin reticulare cu formaldehidă, glioxal, dialdehidă glutarică sau o combinație între epichlorhidrină și aldehide difuncționale, utilizat ca purtător de pesticide. Conform acestei invenții lignina sub formă de gel este o rețea tridimensională fizică sau reticulată chimic care poate fi deshidratată și reumflată la volumul inițial.

Brevetul US 4478747 descrie prepararea unui polimer ligninic prin incubarea ligninei cu *Streptomyces* într-un mediu de cultură, urmată de extragerea acestuia cu solvenți apoși, acidifiere și precipitare. Acesta prezintă o masă moleculară de 12000 daltoni și proprietăți antioxidante îmbunătățite în comparație cu lignina de pornire.

De asemenea, brevetul US 3672817 se referă la un proces de obținere a unui produs ligninic reticulat prin reacția de hidroxialchilare a ligninei sulfit, utilizat ca dispersant în industria coloranților. Din brevetul US 4244728 se cunoaște un procedeu

de obținere a unui gel de lignină, prin reacția ligninei alcaline cu un agent de reticulare cum ar fi formaldehida, glioxal sau dialdehida glutarică.

Deși realizarea și comportarea hidrogelurilor pe bază de polimeri naturali au fost intens cercetate, nu se cunosc studii care se referă la materiale absorbante pe bază de celuloză/lignină, ci numai despre lignină, din brevetul US 4244728, derivați de lignină, din Yamamoto, H., Amaike, M., Saitoh, H., Sano, Y., *Materials Science and Engineering*, 7(2), 143-147 (2000) sau lignină/polimeri sintetici, din El-Zawawy, W.K., *Polymers for Advanced Technologies*, 16(1), 48-54 (2004).

Invenția de față rezolvă problema obținerii unui material absorbant cu caracteristici de biomaterial, "prietenos omului" și "prietenos mediului înconjurător", cu o gamă largă de aplicații în domeniul farmaceutic, medical, agricol, în compoziția căruia se regăsește celuloză și lignină.

Ca materie primă au fost utilizate lignină din lemn de plop, WL (ENEA, Italy) și lignină din plante anuale, FL, (GRANIT SA, Lausanne, Elveția), a căror compoziție elementară este prezentată în Tabelul 1.

Rășina lignin-epoxidică din lignina din plante anuale, FLEp, a fost obținută prin reacția lignosulfonatului de amoniu cu epiclorhidrină (EPCI), în raport de 1/10, în prezența unei soluții de 35 - 40% NaOH, la 75°C, timp de 5 ore. Produsul final are o culoare maro, o viscozitate mare și este total solubil în apă, metanol și N,N-metil pirolidonă. Din analiza elementală s-a stabilit o compoziție de C - 31,52 %, H - 4,61 %, O - 60,57 % și un echivalent epoxi de 0,178 %.

În vederea combinării caracteristicilor unice a celor doi polimeri naturali, s-au sintetizat hidrogeluri pe bază de celuloză-lignină și celuloză-rășină lignin-epoxidică, prin reticulare cu epiclorhidrină. Scopul final este de a se obține sisteme de tip biomaterial cu proprietăți controlate și o calitate crescută a produselor.

Un dezavantaj în obținerea hidrogelurilor pe bază de celuloză/polimeri naturali este legat de dizolvarea celulozei, care se poate realiza la temperaturi ridicate sau utilizând solvenți costisitori, cum se arată în brevetul US 4097666. Un alt dezavantaj este legat de procesul de obținerea a hidrogelurilor, care poate implica mai multe operații succesive, deci implicit consum de timp și chimicale, cum este prezentat în Yamamoto, H., Amaike, M., Saitoh, H., Sano, Y., *Materials Science and Engineering*, 7(2), 143-147

(2000). Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unui procedeu de obținere ale unor hidrogeluri absorbante pe baza de celuloză-lignină.

Procedeu de obținere a unor hidrogeluri absorbante pe bază de celuloză-lignină, conform invenției, constă în aceea că 0,125 ... 0,375 g celuloză, tratată în prealabil la temperaturi scăzute ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) în 6,7 ml soluție de 8,5% NaOH, se amestecă cu 0,375 ... 0,125 g lignină/rășină lignin-epoxidică peste care se adaugă, sub agitare continuă, 2,14 ml epiclorhidrină, după care compozițiile rezultate se depun se depune într-un cristalizator acoperit și se introduc în etuvă, la temperatura de  $85^{\circ}\text{C}$ , timp de 7 h, iar la final hidrogelurile obținute se spală o dată cu apă distilată fierbinte și de două ori cu apă distilată rece, pentru îndepărtarea componentelor nereacționate și a celor rezultate în urma reacției, cu acetonă pentru extragerea urmelor de epiclorhidrină și a apei din rețeaua formată și se usucă în etuva de vid, la temperatura camerei.

Această invenție prezintă următoarele avantaje:

- Utilizarea celulozei și a ligninei, materiale extrem de ieftine, care se găsesc în cantități uriașe în natură,
- Dizolvarea celulozei și obținerea hidrogelurilor se realizează prin procedee simple, care nu implică substanțe chimice scumpe,
- Produsul finit obținut este ușor de manipulat, compact, transparent/colorat,
- Sistemele obținute prezintă acțiunea anti-microbiană și antioxidantă, datorită incorporării ligninei,
- Rețelele bi-componente se pretează la aplicații agricole, bio-medicale și farmaceutice.

În continuare se dau 3 exemple de realizare a invenției, cu referire și la datele prezentate în tabelele 1-3.

**Exemplu 1.** Se dizolvă, în prealabil, 0,125 ... 0,375 g celuloză microcristalină în 6,7 ml soluție de 8,5% NaOH, la temperatură de  $-30^{\circ}\text{C}$ , timp de 24 h. Soluțiile obținute se amestecă cu 0,375 ... 0,125 g lignină din plante anuale, peste care se adaugă 2,14 ml epiclorhidrină, sub agitare continuă. Compozițiile rezultate se depun între două plăcuțe de sticlă și se introduc în etuvă, la o temperatură de  $85^{\circ}\text{C}$ , timp de 7 h. La final, hidrogelurile se spală o dată cu apă distilată fierbinte și de două ori cu apă distilată rece, pentru îndepărtarea componentelor nereacționate și a celor rezultate în urma reacției, apoi cu

acetona pentru extragerea urmelor de epichlorhidrina și a apei din rețeaua formată și se usucă în etuva de vid, la temperatura camerei.

Gradele de umflare ale hidrogelurilor au fost calculate cu formula:  $Q_{max} = [(m - m_0)/m_0] \cdot 100$  (%), unde:  $m_0$  - greutatea hidrogelului uscat (g), iar  $m$  - greutatea hidrogelului umflat (g).

Utilizarea ligninei din plante anuale în procent crescător în compoziția hidrogelurilor determină o creștere a gradului de umflare a acestora (Tabel 2). Gradul maxim de umflare se obține pentru un raport de 25% celuloză și 75% lignină din lemn de plop. Hidrogelurile sunt compacte, maronii, iar culoarea se închide odată cu creșterea conținutului de lignină.

**Exemplu 2.** Se dizolvă, în prealabil, 0,125 ... 0,375 g celuloză microcristalină în 6,7 ml soluție de 8,5% NaOH, la temperatură de  $-30^{\circ}\text{C}$ , timp de 24 h. Peste soluțiile de celuloză astfel obținute se adaugă 0,375 ... 0,125 g lignină din lemn de plop și 2,14 ml epichlorhidrina, sub agitare continuă. Compozițiile se reticulează în etuvă, la o temperatură de  $85^{\circ}\text{C}$ , timp de 7 h. După reticulare, hidrogelurile se spală treptat cu apă distilată fierbinte, apoi rece, apoi cu acetona și în final se usucă în etuvă, la temperatura camerei.

În cazul utilizării ligninei din lemn de plop în compoziția hidrogelurilor celuloză-lignină, se observă o creștere mai pronunțată a gradului de umflare față de exemplul precedent, exemplul 1 (Tabel 2). De asemenea, o creștere a cantității de lignină din lemn de plop în sistem determină o creștere a gradelor de umflare a hidrogelurilor, gradul maxim de umflare fiind de 5739%, înregistrat pentru un raport de 25% celuloză și 75% lignină din lemn de plop. Randamentul de obținere a hidrogelurilor este ceva mai mic decât în exemplul 1. Hidrogelurile sunt compacte, iar culoarea lor devenind maron închis odată cu creșterea conținutului de lignină.

**Exemplu 3.** Se amestecă 0,125 ... 0,375 g celuloză microcristalină, dizolvate în prealabil în 6,7 ml soluție de 8,5% NaOH, la temperatură de  $-30^{\circ}\text{C}$ , timp de 24 h, cu 0,375 ... 0,125 g rășină lignin-epoxidică, peste care se adaugă 2,14 ml epichlorhidrina, sub agitare continuă și se introduc în etuvă, la o temperatură de  $85^{\circ}\text{C}$ , timp de 7 h. După reticulare, hidrogelurile se spală cu apă distilată fierbinte și apoi rece, pentru îndepărtarea componentelor nereacționate și a celor rezultate în urma reacției, cu acetona pentru

extragerea urmelor de epichlorhidrină și a apei din rețeaua formată și se usucă în etuvă, la temperatura camerei.

Hidrogelurile obținute din celuloză-rășină lignin-epoxidică prezintă valori ale gradului de umflare cu atât mai mari cu cât cantitatea de rășină lignin-epoxidică din sistem crește (Tabel 2). Si în acest caz, gradul maxim de umflare (5739%) se înregistrează pentru un raport de 25% celuloză și 75% rășină lignin-epoxidică. Hidrogeluri obținute prin acest exemplu sunt albe, transparente și compacte.

Compararea gradelor de umflare ale hidrogelurilor obținute prin cele trei procedee menționate în exemplele anterioare, permite observația că hidrogelurile absorbante cu cele mai bune caracteristici de umflare sunt cele obținute din celuloză-rășină lignin-epoxidică, prezentat în exemplul 3. De asemenea, se observă o ușoară scădere a randamentului de obținere cu creșterea gradului de umflare, treptat de la exemplul 1 la 3.

Tabel 1. Compoziția elementară a materialelor ligninice

Sample	C, %	H, %	O, %	OCH <sub>3</sub> , %	OH <sub>T</sub> , %	OH <sub>ph</sub> , mmol/g lignina
FL	66.98	7.9	25.12	13.2	6.5	1.1
WL	60.36	6.16	33.54	21.4	7.5	2.4

Tabel 2. Compoziția, randamentul și gradele de umflare a hidrogelurilor celuloză/lignină

Sample	C, g	FL, g	WL, g	FLEp, g	η, %	Q <sub>max</sub> , %	ΔH, cal/g
CFL1	0.375	0.125	-	-	99.91	2358	40.3
CFL2	0.335	0.165	-	-	99.52	2427	44.2
CFL3	0.250	0.250	-	-	92.34	2472	44.5
CFL4	0.165	0.335	-	-	78.28	2569	46.8
CFL5	0.125	0.375	-	-	71.70	3074	51.6
CWL1	0.375	-	0.125	-	91.89	2622	46.8
CWL2	0.335	-	0.165	-	82.36	2674	47.7
CWL3	0.250	-	0.250	-	73.94	3176	47.3

CWL4	0.165	-	0.335	-	70.94	4069	49.2
CWL5	0.125	-	0.375	-	69.84	5739	54.7
CFLEp1	0.375	-	-	0.125	92.10	2126	44.1
CFLEp2	0.375	-	-	0.165	88.74	2996	47.5
CFLEp3	0.335	-	-	0.250	81.42	3741	48.6
CFLEp4	0.250	-	-	0.335	78.99	6022	50.8
CFLEp5	0.165	-	-	0.375	64.96	7227	57.1



### Revendicări

1. Procedeu de obținere a unor hidrogeluri absorbante pe bază de celuloză-lignină/rășină lignin-epoxidică **caracterizat prin aceea că** 0,125 ... 0,375 g celuloză. dizolvată în prealabil la temperaturi scăzute ( $-30^{\circ}\text{C}$ ) în 6,7 ml soluție de 8,5% NaOH, se amestecă cu 0,375 ... 0,125 g lignină/rășină lignin-epoxidică peste care se adaugă, sub agitare continuă, 2,14 ml epichelorhidrină, după care compozițiile rezultate se depun se depune într-un cristalizator acoperit și se introduc în etuvă, la temperatura de  $85^{\circ}\text{C}$ , timp de 7 h, iar la final hidrogelurile obținute se spală o dată cu apă distilată fierbinte și de două ori cu apă distilată rece, pentru îndepărtarea componentelor nereacționate și a celor rezultate în urma reacției, cu acetonă pentru extragerea urmelor de epichelorhidrină și a apei din rețeaua formată și se usucă în etuva de vid, la temperatura camerei.