



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00784**

(22) Data de depozit: **02.09.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29.11.2013** BOPI nr. **11/2013**

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

(73) Titular:  
• **ACADEMIA ROMÂNĂ - 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.9 B, BL.G 2, ET.3, AP.24, IAȘI, IS, RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 123143 B1; RO 123275 B1;  
RO 122780 B1**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR HIDROGELURI  
ABSORBANTE PE BAZĂ DE CELULOZĂ-LIGNINĂ SAU  
CELULOZĂ- RĂȘINĂ LIGNIN-EPOXIDICĂ**



# RO 127173 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor hidrogeluri absorbante pe bază  
de celuloză-lignină sau celuloză-rășină lignin-epoxidică, cu utilizări în domeniul agricol,  
3           farmaceutic și medical.

5           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.

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

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

15          Din documentul **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  
17          această metodă are biodegradabilitate mare și stabilitate dimensională foarte bună.

19          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,  
21          proprietățile antioxidante și antimicrobiene. Lignina este folosită în diverse sisteme polimerice  
tridimensionale ca dispersant, agent de complexare, de stabilizare (antioxidant) sau sub  
23          formă de geluri pentru absorbția și desorbția cu viteză controlată a unor fertilizatori sau  
pesticide.

25          Lignina complexată cu diferite polizaharide indică o activitate tumor-specifică  
citotoxică, și de asemenea, prin directa interacțiune cu virușii, s-a identificat o activitate  
27          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  
29          Polymer Blends and Composites, vol. 4B 565, Ed. Vasile C, Kulshreshtha A. K., Rapra  
Technology Ltd., 2003.**

31          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  
33          3813236**.

35          Brevetul **US 4244728** dezvăluie un procedeu de obținere a unui gel pe bază de  
lignina alcalină prin reticulare cu formaldehidă, glioxal, dialdehidă glutarică sau o combinație  
între epiclorhidrină și aldehide difuncționale, utilizat ca purtător de pesticide. Conform acestei  
37          invenții lignina sub formă de gel este o rețea tridimensională fizică sau reticulată chimic care  
poate fi deshidratată și reumflată la volumul inițial.

39          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,  
41          acidifiere și precipitare. Acesta prezintă o masă moleculară de 12000 daltoni și proprietăți  
antioxidante îmbunătățite în comparație cu lignina de pornire.

43          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  
45          industria coloranților.

47          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.

49          **RO 123143 B1** se referă la un procedeu de obținere a unor hidrogeluri  
superabsorbante, pe bază de celuloză-xantan, cu aplicații în domeniul farmaceutic și  
51          medical. Procedeu constă în amestecarea a 0,125...0,375g alomorfi de celuloză cu  
0,125...0,375g xantan și 6,7 ml soluție de NaOH 8,5%, cu 2,14 epiclorhidrină sub agitare

# RO 127173 B1

continuă, rezultând o compoziție care este condiționată la temperaturi de -30...+25°C, cu  
obținerea unei paste care se depune între două plăcuțe de sticlă și care se reticulează la  
80°C, timp de 6 h, urmată de spălarea hidrogelurilor obținute, de două ori cu apă caldă,  
fierbinte, o dată cu apă rece, apoi cu acetonă și, în final, se usucă în etuva de vid, la  
temperatura camerei.

**RO 123275 B1** se referă la un procedeu de obținere a unei compoziții de hidrogel  
bicomponent, pe bază de xantan, care constă în aceea că se amestecă, un timp de  
0,5...10 min, 60...95% xantan și 5...40% lignină sau derivat de lignină constând din lignină  
din plante anuale sau lignină din lemn de plop în mediu de 67% apă distilată, se adaugă  
0,5...40% NaOH și apoi 3% epiclorhidrină pentru reticulare, după care amestecul se întinde  
între două plăci din sticlă, și se reticulează prin încălzire la o temperatură de 80°C, un timp  
de 8 h, în final prezentând un grad de umflare de 1500...2000%.

**RO 122780 B1** se referă la un procedeu de obținere a unui material absorbant care  
constă în aceea că celuloza micronizată sau alomorfi ai acesteia este supusă umflării, în  
prealabil, în soluție apoasă de 8,5% NaOH, la temperatura de -30°C, timp de 24 h, după care  
pasta celulozică adusă la temperatura camerei se tratează cu 1,5...3,5 epiclorhidrină,  
compoziția rezultată se reticulează la temperatura de 60...90°C, timp de 4...10 h, iar la final,  
hidrogelul obținut se spală succesiv cu apă distilată fierbinte, apă distilată rece și acetonă,  
după care se usucă, în aer liber, la temperatura ambiantă.

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**, sau 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)**.

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 tehnică pe care o rezolvă invenția de față constă în stabilirea etapelor și  
condițiilor concrete de lucru caracteristice unui procedeu de obținere a unor hidrogeluri  
absorbante pe bază de celuloză-lignină sau celuloză-rășină lignin-epoxidică.

Procedeu de obținere a unor hidrogeluri absorbante pe bază de celuloză-lignină sau  
celuloză-rășină lignin-epoxidică, conform invenției, constă în reticularea unui amestec format  
din 0,125...0,375 g celuloză, dizolvată în prealabil la temperatura de -30°C în 6,7 ml soluție  
de 8,5% NaOH, și 0,375...0,125 g lignină, sau rășină lignin-epoxidică, cu 2,14 ml  
epiclorhidrină, care se adaugă, sub agitare continuă, după care compoziția rezultată se  
depune într-un cristalizator acoperit și se introduce în etuvă, la temperatura de 85°C, timp  
de 7 h, iar la final hidrogelul obținut 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;

# RO 127173 B1

1 - sistemele obținute prezintă acțiunea antimicrobiană și antioxidante, datorită  
încorporării ligninei;

3 - rețelele bi-componente se pretează la aplicații agricole, biomedicale și farmaceutice.

În continuare, invenția este descrisă pe larg, cu referire și la datele prezentate în  
5 tabelele 1 și 2.

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

9 Rășina lignin-epoxidică din lignină din plante anuale, FLEp, a fost obținută prin reacția  
lignosulfonatului de amoniu cu epiclorhidrină (EPCI), în raport de 1/10, în prezența unei  
11 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  
13 elementală s-a stabilit o compoziție de C - 31,52%, H - 4,61%, O - 60,57% și un echivalent  
epoxi de 0,178%.

15 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  
17 reticulare cu epiclorhidrină. Scopul final este de a se obține sisteme de tip biomaterial cu  
properformanțe controlate și o calitate crescută a produselor.

19 **Exemplul 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°C, timp de 24 h. Soluțiile obținute se amestecă  
21 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  
23 în etuvă, la o temperatură de 85°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  
25 nereacționate și a celor rezultate în urma reacției, apoi cu acetonă pentru extragerea urmelor  
de epiclorhidrină și a apei din rețeaua formată, și se usucă în etuva de vid, la temperatura  
27 camerei.

Gradele de umflare ale hidrogelurilor au fost calculate cu formula:

$$29 Q_{\max} = [(m - m_0)/m_0] \cdot 100 (\%),$$

unde:  $m_0$  - greutatea hidrogelului uscat (g), iar  $m$  - greutatea hidrogelului umflat (g).

31 Utilizarea ligninei din plante anuale în procent crescător în compoziția hidrogelurilor  
determină o creștere a gradului de umflare a acestora (tabelul 2). Gradul maxim de umflare  
33 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.

35 **Exemplul 2.** Se dizolvă, în prealabil, 0,125...0,375 g celuloză microcristalină în 6,7  
ml soluție de 8,5% NaOH, la temperatura de -30°C, timp de 24 h. Peste soluțiile de celuloză  
37 astfel obținute se adaugă 0,375...0,125 g lignină din lemn de plop și 2,14 ml epiclorhidrină,  
sub agitare continuă. Compozițiile se reticulează în etuvă, la o temperatură de 85°C, timp de  
39 7 h. După reticulare, hidrogelurile se spală treptat cu apă distilată fierbinte, apoi rece, apoi  
cu acetonă și în final se usucă în etuvă, la temperatura camerei.

41 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,  
43 exemplul 1 (tabelul 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  
45 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.  
47 Hidrogelurile sunt compacte, iar culoarea lor devenind maron închis odată cu creșterea  
conținutului de lignină.

49 **Exemplul 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°C, timp de 24 h, cu  
51 0,375...0,125 g rășină lignin-epoxidică, peste care se adaugă 2,14 ml epiclorhidrină,  
sub agitare continuă și se introduc în etuvă, la o temperatură de 85°C, timp de 7 h.

# RO 127173 B1

După reticulare, hidrogelurile se spală cu apă distilată fierbinte și apoi 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 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 (tabelul 2). Și 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.

Tabelul 1

Compoziția elementară a materialelor ligninice

Sample	C,%	H,%	O,%	OCH <sub>3</sub> ,%	OH <sub>T</sub> ,%	OH <sub>ph</sub> , mmol/g lignină
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

Tabelul 2

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

Sample	C, g	FL, g	WL, g	FLEp, g	η, %	Qmax,%	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

# RO 127173 B1

1

## Revendicare

3

Procedeu de obținere a unor hidrogeluri absorbante pe bază de celuloză-lignină sau celuloză-rășină lignin-epoxidică, prin reticularea unui amestec format din 0,125...0,375 g celuloză, dizolvată în prealabil la temperatura de  $-30^{\circ}\text{C}$  în 6,7 ml soluție de 8,5% NaOH, și 0,375...0,125 g lignină sau rășină lignin-epoxidică, cu 2,14 ml epiclorhidrină, care se adaugă, sub agitare continuă, după care compoziția rezultată se depune într-un cristalizator acoperit și se introduce în etuvă, la temperatura de  $85^{\circ}\text{C}$ , timp de 7 h, iar la final hidrogelul obținut 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.

11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 1095/2013