



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00681**

(22) Data de depozit: **13/09/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2019** BOPI nr. **9/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2015 BOPI nr. **4/2015**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

- **SARBU ANDREI, STR. VALEA OLTULUI NR. 16, BL. A28, SC. C, ET. 2, AP. 37, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **ZAHARIA ANAMARIA, STR. SERGENT GHEORGHE TACHE NR. 8, BL. B44, SC. 1, ET. 4, AP. 14, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **IANCU STELA, STR. CLUJ NR.81, BL.9, SC.C, ET.5, AP.95, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **STOICA ANICUȚA, STR. BOBÂLNA NR.3, PLOIEȘTI, PH, RO;**
- **STROESCU MARTA CĂTĂLINA, ȘOS. IANÇULUI NR.29, BL.105B, SC.B, AP.65, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **DOBRE TĂNASE, BD. IULIU MANIU NR. 94-100, BL.18, ET. 2, AP. 49, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **CIRIPOIU ANITA-LAURA, STR. INTRAREA CUCURUZULUI NR. 20, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- MOHD CAIRUL IQBAL MOHD AMIN, NAVEED AHMAD, NADIA HALIB, ISHAK AHMAD, "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMO- AND pH-RESPONSIVE BACTERIAL CELLULOSE/ACRYLIC ACID HYDROGELS FOR DRUG DELIVERY", CARBOHYDRATE POLYMERS, VOL. 88, PP. 465-473, 2012**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE DE HIDROGELURI HIBRIDE PE BAZĂ DE CELULOZĂ BACTERIANĂ ȘI COPOLIMERI ACRILICI**



RO 130152 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere de hidrogeluri hibride pe bază
de celuloză bacteriană și copolimeri acrilici, pe bază de acid acrilic, cu aplicații în agricultură.

3 Utilizarea hidrogelurilor în agricultură are ca scop stocarea apei în sol o perioadă mai
îndelungată, în vederea eliberării ulterioare în perioade secetoase și, totodată, eliberarea
5 controlată de substanțe bioactive de tipul fertilizanților sau substanțelor de tratare. În aceste
aplicații este important ca hidrogelul să posede biodegradabilitate și, în același timp, o
7 retenție de apă cât mai mare. În cazul hidrogelurilor hibride pe bază de celuloză bacteriană,
biodegradabilitatea este conferită de concentrația de biopolimer.

9 Se cunosc mai multe metode de producere a hidrogelurilor hibride pe bază de
celuloză bacteriană (BC) și copolimeri acrilici.

11 Unul din procedee folosește celuloza bacteriană uscată prin liofilizare. Din aceasta
se prepară o suspensie de 1% (greutate/volum) în apă distilată, peste care se adaugă acid
13 acrilic (AA), pentru a se obține un raport de 20:80...40:60 AA:BC. Polimerizarea a fost reali-
zată cu un fascicul de electroni furnizat de un accelerator [1]. Procedeu are mai multe dez-
15 avantaje: mai întâi este dezavantajoasă utilizarea de BC liofilizată, deoarece se consumă
energie pentru uscare, după care BC este din nou umezită prin introducerea în apă. Al doilea
17 dezavantaj îl reprezintă faptul că inițierea are loc cu un fascicul de electroni, ceea ce nece-
sită existența unui aparat scump și periculos (acceleratorul de electroni). Al treilea dez-
19 avantaj îl reprezintă neutilizarea unui comonomer reticulant, ceea ce face dificilă dirijarea
gradului de absorbție de apă.

21 Un alt procedeu folosește BC umedă, însă pentru obținerea hidrogelului hibrid, apa
din BC este înlocuită cu etanol. Monomerii acrilici (2 hidroxiethylacrilat sau 2 hidroxiethylmeta-
23 crilat) sunt copolimerizați cu trietilenglicoldimetacrilat și eventual cu N vinilpirolidonă în
dispersia de BC în etanol, prin fotopolimerizare [2]. Procedeu are dezavantajul principal că
25 necesită înlocuirea apei din bioceluloză cu un solvent mai scump, care ulterior se pierde, la
prepararea hidrogelului apos. De asemenea, se lucrează cu monomeri și fotoinițiatori
27 scumpi.

29 Un alt procedeu folosește BC liofilizată. Aceasta este îmbibată prin ultrasonare cu un
monomer acrilic (preferabil 2-hidroxiethyl metacrilat) și un comonomer reticulant, (preferabil
etilenglicol dimetacrilat), după care are loc polimerizarea monomerilor sintetici îmbibați în
31 celuloză. Polimerizarea este realizată de preferință cu inițiatori de descompunere termică,
sau cu radiații (microunde, fascicul de electroni sau radiații UV). Hidrogelurile obținute conțin
33 o cantitate mică de BC (sub 0,1%) și au aplicații în special pentru lentile de contact și biosen-
zori optici [3]. Dezavantajele majore ale acestui procedeu constau în faptul că se lucrează
35 cu BC liofilizată, deci necesită consum de energie pentru uscarea BC, și în faptul că se face
inițierea termică (cu consum de energie), sau cu radiații (care necesită dispozitive speciale).
37 De asemenea, cantitatea mică de BC din hidrogel nu asigură biodegradabilitatea dorită în
aplicații de agricultură.

39 Un alt procedeu folosește ca materie primă BC apoasă, așa cum rezultă din sinteză,
cu un conținut de apă de 99%, drept comonomeri glicerolmonometacrilat, 2-hidroxiethylmeta-
41 crilat sau 2-etoxyethylmetacrilat, drept reticulant etilenglicol dimetacrilat (EDMA), iar inițierea
este efectuată cu un inițiator de descompunere UV. Hidrogelurile au destinații medicale. Acest
43 procedeu are dezavantajul principal că utilizează monomeri metacrilici de mic tonaj și scumpi,
ceea ce nu se justifică pentru aplicații în agricultură. Un alt dezavantaj îl constituie faptul că
45 inițierea UV necesită un inițiator scump și un dispozitiv specializat de iluminare UV [4].

47 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în îmbibarea acidului acrilic (par-
țial neutralizat cu amoniac) și a reticulantului N, N' metilenbisacrilamidă (MBA) în BC rezul-
49 tată din sinteză, neliofilizată, cu conținutul de apă diminuat prin mărunțire și filtrare, urmată
de polimerizarea la temperatura camerei, inițiată cu un sistem de inițiere redox format din

RO 130152 B1

persulfat de potasiu (PK) și metabisulfid de sodiu (MS), fazele tehnologice și parametrii de lucru fiind astfel aleși încât hidrogelul hibrid rezultat să posede caracteristici corespunzătoare aplicării în agricultură pentru menținerea apei în sol și pentru eliberarea controlată de fertilizanți. 1 3

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele procedeelelor menționate anterior prin aceea că membrana de celuloză bacteriană, așa cum rezultă ea din sinteza cu *Acetobacter Xylinum*, conținând peste 98% apă, este mărunțită timp de 10...15 min cu un blender, pentru a se obține particule de 1...2 mm, amestecul obținut este filtrat pe o pânză de filtrare conică cu hârtie de filtru calitativă, timp de 1...2 h, în vederea reducerii concentrației de apă la 60...70%, după care pasta de BC se introduce într-un recipient și peste ea se adaugă acid acrilic (30...40% molar neutralizat prin contactarea prealabilă cu soluție concentrată de amoniac) și o soluție apoasă de N,N' metilenbisacrilamidă cu concentrația de 1...2%, astfel încât să se asigure un raport între pasta de BC și acidul acrilic parțial neutralizat de 0,2:1...2:1 și o concentrație de N,N' metilenbisacrilamidă de 0,1...0,5% molar față de acidul acrilic parțial neutralizat și opțional se poate adăuga o soluție apoasă de uree cu concentrația de 440...490 g/l sau o soluție apoasă de fertilizant lichid NPK de aceeași concentrație (440...490 g/l formată din 120...390 g/l uree și 320...100 g/l fosfat mono- și dipotasic), concentrația de fertilizant (în cazul introducerii acestuia în amestec) fiind de 30...50% față de pasta de BC, iar după aceea amestecul obținut este introdus într-o baie de ultrasonare, la temperatura camerei, timp de 1...3 h, în vederea omogenizării și îmbibării monomerilor și eventual a fertilizanților în structura BC, după care se adaugă o soluție apoasă de metabisulfid de sodiu, cu concentrația de 8...12% și o altă soluție apoasă de persulfat de potasiu cu concentrația de 4...6%, astfel încât, pentru inițierea polimerizării, să se asigure o concentrație de MS și, respectiv, PK de 0,8...1,2% față de acidul acrilic parțial neutralizat; amestecul de reacție obținut este introdus din nou în baia de ultrasonare, unde se menține 1...3 min, pentru omogenizare și apoi se toarnă în matrice de polimerizare pentru a se obține hidrogelul, durata de polimerizare fiind de 0,5...2 h, la temperatura camerei (20...25°C), după care hidrogelul este scos din matrice, măcinat și folosit ca atare pentru menținerea apei în sol și eventual pentru eliberarea controlată a fertilizantului încapsulat. 5 7 9 11 13 15 17 19 21 23 25 27 29

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- se lucrează cu BC așa cum rezultă din sinteză, evitându-se liofilizarea sau înlocuirea apei cu alt solvent; 31

- monomerul folosit, acidul acrilic, este un monomer de mare tonaj, ieftin și netoxic; 33

- reacția de polimerizare se desfășoară la temperatura camerei, nefiind necesare instalații de încălzire sau surse de radiații; 35

- hidrogelul obținut se poate folosi atât pentru stocarea apei în sol cu eliberarea ulterioară a acesteia, cât și concomitent, pentru stocarea apei în sol și pentru eliberarea controlată de apă și fertilizanți; 37

- gradul de gonflare și capacitatea de eliberare controlată a fertilizanților pot fi reglate prin varierea raportului BC:acid acrilic, cât și a concentrației de monomer reticulant față de AA; 39 41

- datorită concentrației mari de BC din hidrogel acesta prezintă o bună biodegradabilitate, absolut necesară pentru aplicații în agricultură. 43

Se dau, în continuare, exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1 45

Într-un pahar Erlenmayer cu dop rodat se prepară o cantitate de acid acrilic, neutralizat 30% molar prin contactarea acidului acrilic cu o cantitate corespunzătoare de soluție apoasă concentrată de amoniac (circa 29%). Apoi, într-o capsulă de porțelan se introduce o cantitate de cca 100 g membrană de celuloză bacteriană, conținând 98,0% apă, așa cum 47 49

RO 130152 B1

1 rezultă dintr-o sinteză cu *Acetobacter Xylinum*, și se mărunțește cu un blender timp de
15 min. Pasta obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru
3 calitativă, și se lasă în pâlnie timp de 2 h pentru reducerea conținutului de apă la 60%. Apoi,
pasta se scoate de pe filtru și se introduce într-o cutie Petri. Din cutia Petri se scoate o can-
5 titate (cântărită) de circa 20 g de pastă de BC necesară sintezei, care se introduce într-un
pahar Berzelius, iar restul de pastă din cutia Petri se menține în frigider pentru folosirea ulte-
7 rioară. Peste această cantitate de pastă de BC luată în lucru se toarnă o cantitate de acid
acrilic neutralizat 30% molar (AA30) astfel încât să se realizeze un raport între pastă de BC
9 și AA30 de 0,2:1. Se introduce apoi o cantitate de soluție apoasă 1% de N,N' metilen-
bisacrilamidă (MBA), astfel încât să se realizeze o concentrație de MBA față de AA30 de
11 0,5% molar. Amestecul obținut este introdus într-o baie de ultrasonare fără încălzire, unde
se menține la temperatura camerei timp de 1 h. Apoi se adaugă o soluție apoasă de MS cu
13 concentrația de 12%, astfel încât să se realizeze o concentrație de MS față de AA30 de
0,8%, după care se introduce o soluție apoasă de PK cu concentrația de 6%, astfel încât să
15 se realizeze o concentrație de PK față de AA30 de 0,8%. Paharul Berzelius cu amestecul
obținut se introduce timp de 1 min în baia de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul
17 omogenizat se toarnă rapid în matrița de polimerizare, unde se lasă timp de 0,5 h la tempe-
ratura camerei (20°C). Hidrogelul obținut se scoate din matriță, se mărunțește cu un blender
19 și poate fi folosit în amestec cu diferite sorturi de sol, pentru menținerea mai îndelungată a
umidității în sol. Hidrogelul obținut a avut o retenție de apă de 2414% și o biodegradabilitate
21 în sol exprimată printr-o pierdere de masă de 6,2% după 15 zile, conform metodei ghiveciului
de compost la temperatura de 25°C și umiditatea relativă de 65% [5], în care, în calitate de
23 compost, s-a folosit pământ de flori (turbă) cu umiditatea inițială de 70%.

Exemplul 2

25 Într-un pahar Erlenmayer cu dop rodat se prepară o cantitate de acid acrilic, neutra-
lizat 40% molar prin contactarea acidului acrilic cu o cantitate corespunzătoare de soluție
27 apoasă concentrată de amoniac (circa 29%). Apoi, într-o capsulă de porțelan se introduce
o cantitate de cca 100 g membrană de celuloză bacteriană, conținând 99,2% apă, așa cum
29 rezultă dintr-o sinteză cu *Acetobacter Xylinum*, și se mărunțește cu un blender timp de
10 min. Pasta obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru
31 calitativă, și se lasă în pâlnie timp de 3 h pentru reducerea conținutului de apă la 70%. Apoi
pasta se scoate de pe filtru și se introduce într-o cutie Petri. Din cutia Petri se scoate o can-
33 titate cântărită de circa 20 g de pastă de BC necesară sintezei, care se introduce într-un
pahar Berzelius, iar restul de pastă din cutia Petri se menține în frigider pentru folosirea ulte-
35 rioară. Peste cantitatea de pastă de BC luată în lucru se toarnă o cantitate de acid acrilic
40% molar neutralizat (AA40), astfel încât să se realizeze un raport între pasta de BC și
37 AA40 de 2:1. Apoi se introduce o cantitate de soluție apoasă 2% de N,N' metilenbisacril-
amidă (MBA), astfel încât să se realizeze o concentrație de MBA față de AA40 de 0,3%
39 molar. Amestecul obținut este introdus într-o baie de ultrasonare fără încălzire, unde se men-
ține la temperatura camerei timp de 2 h. Apoi se adaugă o soluție apoasă de MS cu concen-
41 trația de 8%, astfel încât să se realizeze o concentrație de MS față de AA40 de 1,2%, după
care se introduce o soluție apoasă de PK cu concentrația de 4%, astfel încât să se realizeze
43 o concentrație de PK față de AA40 de 1,2%. Paharul Berzelius cu amestecul obținut se intro-
duce timp de 3 min în baia de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se
45 toarnă rapid în matrița de polimerizare, unde se lasă timp de 2 h, la temperatura camerei
(25°C). Hidrogelul obținut se scoate din matriță, se mărunțește cu un blender și poate fi folo-
47 sit în amestec cu diferite sorturi de sol, pentru menținerea mai îndelungată a umidității în sol.
Hidrogelul obținut a avut o retenție de apă de 2057%, o biodegradabilitate în sol exprimată
49 printr-o pierdere de masă de 9,6% după 15 zile, conform metodei ghiveciului de compost la
temperatura de 25°C și umiditatea relativă de 65% [5], în care, în calitate de compost, s-a
51 folosit pământ de flori (turbă) cu umiditatea inițială de 70%.

Exemplul 3

Într-un pahar Erlenmayer cu dop rodat se prepară o cantitate de acid acrilic, neutralizat 35% molar prin contactarea acidului acrilic cu o cantitate corespunzătoare de soluție apoasă concentrată de amoniac (circa 29%). Apoi, într-o capsulă de porțelan se introduce o cantitate de circa 100 g membrană de celuloză bacteriană, conținând 98,0% apă, așa cum rezultă dintr-o sinteză cu *Acetobacter Xylinum*, și se mărunțește cu un blender timp de 10 min. Pasta obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru calitativă și se lasă în pâlnie timp de 2 h pentru reducerea conținutului de apă la 60%. Apoi, pasta se scoate de pe filtru și se introduce într-o cutie Petri. Din cutia Petri se scoate o cantitate (cântărită) de cca 20 g de pastă de BC necesară sintezei, care se introduce într-un pahar Berzelius, iar restul de pastă din cutia Petri se menține în frigider pentru folosirea ulterioară. Peste această cantitate de pastă de BC luată în lucru se toarnă o cantitate de acid acrilic neutralizat 35% molar (AA35) astfel încât să se realizeze un raport între pastă de BC și AA35 de 1:1. Apoi o cantitate de soluție apoasă 2% de N,N' metilenbisacrilamidă (MBA), astfel încât să se realizeze o concentrație de MBA față de AA35 de 0,1% molar. Amestecul obținut este introdus într-o baie de ultrasonare fără încălzire, unde se menține la temperatura camerei timp de 2 h. Apoi se adaugă o soluție apoasă de MS cu concentrația de 10%, astfel încât să se realizeze o concentrație de MS față de AA35 de 1,0%, după care se introduce o soluție apoasă de PK cu concentrația de 5%, astfel încât să se realizeze o concentrație de PK față de AA35 de 1,0%. Paharul Berzelius cu amestecul obținut se introduce timp de 2 min în baia de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se toarnă rapid în matrița de polimerizare, unde se lasă timp de 1,5 h la temperatura camerei (25°C). Hidrogelul obținut se scoate din matriță, se mărunțește cu un blender și poate fi folosit în amestec cu diferite sorturi de sol, pentru menținerea mai îndelungată a umidității în sol. Hidrogelul obținut a avut o retenție de apă de 13331% și o biodegradabilitate în sol exprimată printr-o pierdere de masă de 8,2% după 15 zile, conform metodei ghiveciului de compost la temperatura de 25°C și umiditatea relativă de 65% [5], în care, în calitate de compost, s-a folosit pământ de flori (turbă) cu umiditatea inițială de 70%.

Exemplul 4

Într-un pahar Erlenmayer cu dop rodat se prepară o cantitate de acid acrilic, neutralizat 30% molar prin contactarea acidului acrilic cu o cantitate corespunzătoare de soluție apoasă concentrată de amoniac (circa 29%). Într-o capsulă de porțelan se introduce o cantitate de circa 100 g membrană de celuloză bacteriană, conținând 99% apă, așa cum rezultă dintr-o sinteză cu *Acetobacter Xylinum*, și se mărunțește cu un blender timp de 10 min. Pasta obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru calitativă și se lasă în pâlnie timp de 2 h pentru reducerea conținutului de apă la circa 60%. Apoi, pasta se scoate de pe filtru și se introduce într-o cutie Petri. Din cutia Petri se scoate o cantitate cântărită de circa 20 g de pastă de BC necesară sintezei, care se introduce într-un pahar Berzelius, iar restul de pastă din cutia Petri se menține în frigider pentru folosirea ulterioară. Peste cantitatea de pastă de BC luată în lucru se toarnă o cantitate de acid acrilic neutralizat 30% (AA30), astfel încât să se realizeze un raport între pasta de BC și AA30 de 1,2:1. Apoi se introduce o cantitate de soluție apoasă 2% de N,N' metilenbisacrilamidă (MBA), astfel încât să se realizeze o concentrație de MBA față de AA30 de 0,5% molare. Se adaugă apoi o cantitate de soluție apoasă de uree cu concentrația de 440 g/l, astfel încât să se realizeze o concentrație de uree față de pasta de BC luată în lucru de 30%. Amestecul obținut este introdus într-o baie de ultrasonare fără încălzire, unde se menține la temperatura camerei timp de 1 h. Apoi se adaugă o soluție apoasă de MS cu concentrația de 10%, astfel încât să se realizeze o concentrație de MS față de AA30 de 1,0%, după care se introduce o soluție

RO 130152 B1

1 apoasă de PK cu concentrația de 5%, astfel încât să se realizeze o concentrație de PK față
de AA30 de 1,0%. Paharul Berzelius cu amestecul obținut se introduce timp de 3 min în baia
3 de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se toarnă rapid în matrița de
polimerizare, unde se lasă timp de 1,5 h la temperatura camerei (25°C). Hidrogelul obținut
5 se scoate din matriță, se mărunțește cu un blender și poate fi folosit în amestec cu diferite
sorturi de sol, pentru menținerea mai îndelungată a umidității în sol și pentru eliberarea contro-
7 lată a ureei. Hidrogelul obținut a avut o retenție de apă de 1847%, o eliberare de circa 80%
din conținutul de uree în decurs de 10 zile și o biodegradabilitate în sol exprimată printr-o
9 pierdere de masă de 9,0% după 15 zile, conform metodei ghiveciului de compost la tempe-
ratura de 25°C și umiditatea relativă de 65% [5], în care, în calitate de compost, s-a folosit
11 pământ de flori (turbă) cu umiditatea inițială de 70%.

Exemplul 5

13 Într-un pahar Erlenmayer cu dop rodat se prepară o cantitate de acid acrilic, neutra-
lizat 35% molar prin contactarea acidului acrilic cu o cantitate corespunzătoare de soluție
15 apoasă concentrată de amoniac (circa 29%). Într-o capsulă de porțelan se introduce o can-
titate de cca 100 g membrană de celuloză bacteriană, conținând 98% apă, așa cum rezultă
17 dintr-o sinteză cu *Acetobacter Xylinum*, și se mărunțește cu un blender timp de 15 min. Pasta
obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru calitativă și
19 se lasă în pâlnie timp de 1 h pentru reducerea conținutului de apă la circa 60%. Apoi, pasta
se scoate de pe filtru și se introduce într-o cutie Petri. Din cutia Petri se scoate o cantitate
21 cântărită de circa 20 g de pastă de BC necesară sintezei, care se introduce într-un pahar
Berzelius, iar restul de pastă din cutia Petri se menține în frigider pentru folosirea ulterioară.
23 Peste cantitatea de pastă de BC luată în lucru se toarnă o cantitate de acid acrilic neutralizat
35% (AA35), astfel încât să se realizeze un raport între pasta de BC și AA35 de 0,8:1. Apoi
25 se introduce o cantitate de soluție apoasă 1% de N,N' metilenbisacrilamidă (MBA) astfel
încât să se realizeze o concentrație de MBA față de AA35 de 0,1% molare. Se adăugă apoi
27 o cantitate de soluție apoasă de uree cu concentrația de 490 g/l, astfel încât să se realizeze
o concentrație de uree față de pasta de BC luată în lucru de 50%. Amestecul obținut este
29 introdus într-o baie de ultrasonare fără încălzire, unde se menține la temperatura camerei
timp de 2 h. Apoi se adăugă o soluție apoasă de MS cu concentrația de 8%, astfel încât să
31 se realizeze o concentrație de MS față de AA35 de 1,0%, după care se introduce o soluție
apoasă de PK cu concentrația de 4%, astfel încât să se realizeze o concentrație de PK față
33 de AA35 de 1,2%. Paharul Berzelius cu amestecul obținut se introduce timp de 2 min în baia
de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se toarnă rapid în matrița de
35 polimerizare, unde se lasă timp de 2 h la temperatura camerei (20°C). Hidrogelul obținut se
scoate din matriță, se mărunțește cu un blender și poate fi folosit în amestec cu diferite
37 sorturi de sol, pentru menținerea mai îndelungată a umidității în sol și pentru eliberarea con-
trollată a ureei. Hidrogelul obținut a avut o retenție de apă de 10887%, o eliberare de circa
39 80% din conținutul de uree în decurs de 7 zile și o biodegradabilitate în sol exprimată printr-o
pierdere de masă de 8,2% după 15 zile, conform metodei ghiveciului de compost la tempe-
41 ratura de 25°C și umiditatea relativă de 65% [5], în care, în calitate de compost, s-a folosit
pământ de flori (turbă) cu umiditatea inițială de 70%.

Exemplul 6

43 Într-un pahar Erlenmayer cu dop rodat se prepară o cantitate de acid acrilic, neutra-
lizat 40% molar prin contactarea acidului acrilic cu o cantitate corespunzătoare de soluție
45 apoasă concentrată de amoniac (circa 29%). Într-o capsulă de porțelan se introduce o can-
titate de cca 100 g membrană de celuloză bacteriană, conținând 99% apă, așa cum rezultă
47 dintr-o sinteză cu *Acetobacter Xylinum*, și se mărunțește cu un blender timp de 15 min. Pasta

RO 130152 B1

obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru calitativă și se lasă în pâlnie timp de 1,5 h pentru reducerea conținutului de apă la circa 65%. Apoi, pasta se scoate de pe filtru și se introduce într-o cutie Petri. Din cutia Petri se scoate o cantitate cântărită de circa 20 g de pastă de BC necesară sintezei, care se introduce într-un pahar Berzelius, iar restul de pastă din cutia Petri se menține în frigider pentru folosirea ulterioară. Peste cantitatea de pastă de BC luată în lucru se toarnă o cantitate de acid acrilic neutralizat 40% (AA40), astfel încât să se realizeze un raport între pasta de BC și AA40 de 1,2:1. Apoi se introduce o cantitate de soluție apoasă 2% de N,N' metilenbisacrilamidă (MBA), astfel încât să se realizeze o concentrație de MBA față de AA40 de 0,5% molare. Se adaugă apoi o cantitate de soluție apoasă de fertilizant NPK cu concentrația de 440 g/l formată din 120 g/l uree și 320 g/l fosfat mono- și dipotasic, astfel încât să se realizeze o concentrație de NPK față de pasta de BC luată în lucru de 30%. Amestecul obținut este introdus într-o baie de ultrasonare fără încălzire, unde se menține la temperatura camerei timp de 2 h. Apoi se adaugă o soluție apoasă de MS cu concentrația de 10%, astfel încât să se realizeze o concentrație de MS față de AA40 de 1,0%, după care se introduce o soluție apoasă de PK cu concentrația de 5%, astfel încât să se realizeze o concentrație de PK față de AA40 de 1,0%. Paharul Berzelius cu amestecul obținut se introduce timp de 3 min în baia de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se toarnă rapid în matrița de polimerizare, unde se lasă timp de 1,5 h la temperatura camerei (25°C). Hidrogelul obținut se scoate din matrița, se mărunțește cu un blender și poate fi folosit în amestec cu diferite sorturi de sol, pentru menținerea mai îndelungată a umidității în sol și pentru eliberarea controlată a ureei. Hidrogelul obținut a avut o retenție de apă de 1726%, o eliberare de circa 80% din conținutul de uree în decurs de 9 zile și o biodegradabilitate în sol exprimată printr-o pierdere de masă de 8,9% după 15 zile, conform metodei ghiveciului de compost la temperatura de 25°C și umiditatea relativă de 65% [5], în care, în calitate de compost, s-a folosit pământ de flori (turbă) cu umiditatea inițială de 70%.

Exemplul 7

Într-un pahar Erlenmayer cu dop rodat se prepară o cantitate de acid acrilic, neutralizat 30% molar prin contactarea acidului acrilic cu o cantitate corespunzătoare de soluție apoasă concentrată de amoniac (circa 29%). Într-o capsulă de porțelan se introduce o cantitate de cca 100 g membrană de celuloză bacteriană, conținând 99% apă, așa cum rezultă ea dintr-o sinteză cu *Acetobacter Xylinum*, și se mărunțește cu un blender timp de 12 min. Pasta obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru calitativă și se lasă în pâlnie timp de 2 h pentru reducerea conținutului de apă la circa 60%. Apoi pasta se scoate de pe filtru și se introduce într-o cutie Petri. Din cutia Petri se scoate o cantitate cântărită de circa 20 g de pastă de BC necesară sintezei, care se introduce într-un pahar Berzelius, iar restul de pastă din cutia Petri se menține în frigider pentru folosirea ulterioară. Peste cantitatea de pastă de BC luată în lucru se toarnă o cantitate de acid acrilic neutralizat 30% (AA30), astfel încât să se realizeze un raport între pasta de BC și AA30 de 1:1. Apoi se introduce o cantitate de soluție apoasă 2% de N,N' metilenbisacrilamidă (MBA) astfel încât să se realizeze o concentrație de MBA față de AA40 de 0,1% molare. Se adaugă apoi o cantitate de soluție apoasă de fertilizant NPK cu concentrația de 490 g/l formată din 390 g/l uree și 100 g/l fosfat mono- și dipotasic, astfel încât să se realizeze o concentrație de NPK față de pasta de BC luată în lucru de 50%. Amestecul obținut este introdus într-o baie de ultrasonare fără încălzire, unde se menține la temperatura camerei timp de 3 h. Apoi se adaugă o soluție apoasă de MS cu concentrația de 8%, astfel încât să se realizeze o concentrație de MS față de AA30 de 1,0%, după care se introduce o soluție apoasă de PK cu concentrația de 5%, astfel încât să se realizeze o concentrație de PK față de AA30 de 1,2%.

RO 130152 B1

1 Paharul Berzelius cu amestecul obținut se introduce timp de 3 min în baia de ultrasonare,
2 pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se toarnă rapid în matrița de polimerizare, unde
3 se lasă timp de 2 h, la temperatura camerei (25°C). Hidrogelul obținut se scoate din matriță,
4 se mărunțește cu un blender și poate fi folosit în amestec cu diferite sorturi de sol, pentru
5 menținerea mai îndelungată a umidității în sol și pentru eliberarea controlată a ureei.
6 Hidrogelul obținut a avut o retenție de apă de 10024%, o eliberare de circa 80% din conți-
7 nutul de uree în decurs de 7 zile și o biodegradabilitate în sol exprimată printr-o pierdere de
8 masă de 6,2% după 15 zile, conform metodei ghiveciului de compost la temperatura de 25°C
9 și umiditatea relativă de 65% [5], în care, în calitate de compost, s-a folosit pământ de flori
(turbă) cu umiditatea inițială de 70%.

11 Notă:

12 Toate procentele din brevet sunt procente masice, cu excepția cazului când se speci-
13 fică că sunt procente molare.

15

Bibliografie

17 1. Eliane Trovatti, Lucia Oliveira, Carmen S.R. Freire, Armando J.D. Silvestre, Carlos
18 Pascoal Neto, Jose J. C. Cruz Pinto, Alessandro Gandini, "Novel bacterial cellulose acrylic
19 resins nanocomposites", Composites Science and Technology 70, (2010), 1148-1153.

20 2. Friederike Kramer, Dieter Klemm Dieter Schumann, Nadine Hessler, Falko
21 Wesarg, Wolfgang Fried, Dietmar Stadermann, "Nanocelulose polymer composites as
22 innovative pool for (bio)material development", Macromolecular Symposium, 244, (2006),
23 136-148.

24 3. US 2013/0011385 A1.

25 4. Radka Hobzova, Miroslava Duskova-Smrckova, Jiri Michalek, Evgeny Karpushkin,
26 Paul Gatenholm, "Methacrylate hydrogels reinforced with bacterial cellulose", Polymer
27 Internaționalul, (2012), 1193-1201.

28 5. Loredana/Mihaela Dobre, Tanase Dobre, Mariana Ferdes, "Biodegradation kinetics
29 of antimicrobial composite films based on polyvinyl alcohol-bacterial cellulose", Revista de
chimie, 63(2012), 540-544.

RO 130152 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere de hidrogeluri hibride pe bază de celuloză bacteriană și copolimeri acrilici, **caracterizat prin aceea că** membrana de celuloză bacteriană, așa cum rezultă ea din sinteza cu *Acetobacter Xylinum*, conținând peste 98% apă, este mărunțită timp de 10...15 min cu un blender, pentru a se obține particule de 1...2 mm, amestecul obținut este filtrat pe o pâlnie de filtrare conică cu hârtie de filtru calitativă, timp de 1...2 h, în vederea reducerii concentrației de apă la 60...70%, după care pasta de BC se introduce într-un recipient și peste ea se adaugă acid acrilic (30...40% molar neutralizat prin contactarea prealabilă cu soluție concentrată de amoniac) și o soluție apoasă de N,N' metilenbisacrilamidă cu concentrația de 1...2%, astfel încât să se asigure un raport între pasta de BC și acidul acrilic parțial neutralizat de 0,2:1...2:1 și o concentrație de N,N' metilenbisacrilamidă de 0,1...0,5% molare față de acidul acrilic parțial neutralizat, iar după aceea amestecul obținut este introdus într-o baie de ultrasonare, la temperatura camerei, timp de 1...3 h, în vedere omogenizării și îmbibării monomerilor și eventual a fertilizanților în structura BC, după care se adaugă o soluție apoasă de metabisulfat de sodiu, cu concentrația de 8...12% și o altă soluție apoasă de persulfat de potasiu cu concentrația de 4...6%, astfel încât, pentru inițierea polimerizării, să se asigure o concentrație de MS și, respectiv, PK de 0,8...1,2% față de acidul acrilic parțial neutralizat; amestecul de reacție obținut este introdus din nou în baia de ultrasonare, unde se menține 1...3 min, pentru omogenizare și apoi se toarnă în matrice de polimerizare pentru a se obține hidrogelul, durata de polimerizare fiind de 0,5...2 h, la temperatura camerei (20...25°C), după care hidrogelul este scos din matrice, măcinat și folosit ca atare pentru menținerea apei în sol. 23
2. Procedeu de obținere de hidrogeluri hibride pe bază de celuloză bacteriană și copolimeri acrilici, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, înainte de ultrasonarea timp de 1...3 h, în amestec se adaugă o soluție apoasă de uree cu concentrația de 440...490 g/l sau o soluție apoasă de fertilizant lichid NPK de aceeași concentrație (440...490 g/l formată din 120...390 g/l uree și 320...100 g/l fosfat mono și dipotasic), concentrația de fertilizant fiind de 30...50% față de pasta de BC, iar hidrogelul măcinat obținut este folosit ca atare pentru menținerea apei în sol și pentru eliberarea controlată a fertilizantului încapsulat. 31

