



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00966

(22) Data de depozit: 06/12/2016

(41) Data publicării cererii:
29/06/2018 BOPI nr. 6/2018

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
TEXTILE ȘI PIELĂRIE - SUCURSALA
INSTITUTUL DE CERCETARE PIELĂRIE,
ÎNCĂLȚĂMINTE, STR. ION MINULESCU
NR.93, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• ZĂINESCU GABRIEL, SPLAIUL UNIRII
NR. 197, ET. 2, AP. 7, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• ALBU FLORICA LUMINIȚA,
CALEA FERENTARI NR.23, BL. 129 B, SC.3,
ET.4, AP.82, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• CONSTANTINESCU RODICA ROXANA,
STR. INT. TÂRGU FRUMOS NR. 3-5, BL. 7,
AP. 143, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO

(54) HIDROGELURI COLAGENICE CU ELEMENTE NUTRITIVE
ÎNCAPSULATE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor geluri colagenice cu elemente nutritive încapsulate, utilizate ca fertilizatori în agricultură. Procedeu conform invenției constă în hidroliza unor deșeuri de piei gelatină în 2...3,5% acid sulfuric concentrat, dizolvat în apă industrială împreună cu 1,8...3,5% fosfat dipotasic, 0,5...1% acid boric și 1...2,4% uree, într-o autoclavă cu dublă manta și agitator, la temperatura de 80...98°C, timp de 2,5...4,5 h, după care se adaugă 10...15%

acrilamidă, 0,8...1% un produs pe bază de ulei de in, pentru încapsularea proteinei și a substanțelor nutritive, precum și carbonat de magneziu, pentru corecția pH-ului, din care rezultă un hidrogel colagenic cu nutrienți încapsulați, cu aspect gelatinos, elastic și semitransparent, cu pH în domeniul 5,8...6,8.

Revendicări: 3



HIDROGELURI COLAGENICE CU ELEMENTE NUTRITIVE INCAPSULATE

DESCRIERE

Domeniul tehnic in care poate fi folosita inventia

Inventia se refera la hidrogeluri colagenice obtinute din deseuri de piei gelatina din tabacarii cu elemente nutritive incapsulate si destinate utilizarii ca fertilizatori in agricultura.

Biopolimerii de natura organica, reprezinta o sursa de materii prime pentru agricultura, intrucat compozitia deseurilor proteice ofera suficiente elemente care sa imbunatateasca compozitia si remedierea solurilor degradate, iar plantele pot valorifica elemente ca: azot, fosfor, fier, bor, calciu, magneziu, sodiu, potasiu, etc.

Descrierea stadiului actual

De la lucrarile lui Wichterle si Lim (Clinical contact lens practice 1960) asupra hidrogelurilor pe baza de 2-hidroxiethyl metacrilat (HEMA), domeniul s-a dezvoltat continuu si se dezvolta in continuare exploziv, datorita aplicatiilor multiple si importante pe care hidrogelurile le au in special in medicina si farmacie, dar si in alte domenii cum este de exemplu agricultura.

Solutia tehnica Obtinerea de hidrogeluri cu structura colagenica prin hidroliza deseurilor de piei gelatina cu aplicatii in agricultura este o noutate, avand in vedere ca structura colagenica este utilizata numai in medicina.

Hidrogelurile ce au la baza biopolimeri, in comparatie cu hidrogelurile pe baza de polimeri sintetici, prezinta avantajul biodegradabilitatii, biocompatibilitatii cat si a unui nivel de toxicitate scazut (González N., et al. 1992).

Rețelele multicomponente absorbante de tip hidrogel sunt materiale de ultimă generație, cu structură tridimensională și capacitate ridicată de gonflare (Pooley S. A. et al., 2010). Aplicațiile acestor materiale se diversifică, pătrunzând în ultimii ani în agricultura, industriile alimentară, farmaceutică, electrotehnică și electronică, în domeniul protecției mediului și cel al biomaterialelor.

Hidrogelurile prezintă o structură tridimensională distinctă și deși prezintă un conținut ridicat de apă, hidrogelurile sunt insolubile în apă din cauza structurii reticulate (fizic sau chimic), a legaturilor sterice sau cristaline.

Hidrogelurile pot fi obținute prin două mecanisme principale: hidrogeluri cu legături covalente sau ireversibile și hidrogeluri cu legături reversibile sau fizice. Cea de-a doua categorie cuprinde subclase variate cum ar fi interacțiunile ionice (hidrogeluri reticulate ionic sau complexe polielectrolitice) și interacțiuni secundare (hidrogeluri „încălcite”, hidrogeluri grefate sau complexate, etc.) (Hennink W. E. et al., 2002).

Domeniul sintezei hidrogelurilor a fost lărgit prin introducerea de polimeri naturali sau compozite dintre polimerii naturali și sintetici și se dezvoltă în continuare exploziv, datorita aplicatiilor multiple si importante pe care hidrogelurile le au in special in medicina si farmacie, dar si in alte domenii cum este de exemplu agricultura.

Hidrogelurile pot fi aplicate în agricultură fie pentru păstrarea apei în sol sau eliberarea controlată a pesticidelor sau fertilizatorilor (Azeem, B. et al., 2014). În primul caz, aplicația se bazează pe capacitatea hidrogelurilor de a absorbi rapid o cantitate mare de apă și de a o elibera apoi treptat, asigurând alimentarea plantelor cu apă o perioadă mai îndelungată după ce udarea terenului (ploaie sau irigații) a încetat. Hidrogelurile ca sisteme cu eliberare controlată a fertilizatorilor în agricultură prezintă avantajul major că îmbină în același dispozitiv proprietatea de a absorbi apă și de a o elibera apoi lent în intervalul dintre ploii sau dintre irigații. Au deci

capacitatea de stocare a apei în sol, având proprietatea de a elibera lent îngrășământul la rădăcina plantelor, cu avantajele incontestabile prezentate anterior. Din această cauză, încapsularea îngrășămintelor în hidrogeluri cu capacitate mare de absorbție a apei a început să fie cercetată mai intens în ultimi ani, deși lucrările publicate sunt încă puțin numeroase, mai ales, în domeniul polimerilor biodegradabili.

Din studiul literaturii privind hidrogelurile cu aplicații la eliberarea controlată a fertilizantilor (HECF) se pot desprinde câteva observații privind modul de sinteză, structura, modul de eliberare a fertilizantului, etc. Din punct de vedere al procedurii de sinteză, HECF au fost obținute: în soluție, în emulsie inversă, prin dispersarea soluției apoase de monomeri într-un solvent organic nemiscibil cu apa. Metoda prezintă avantaje tehnologice evidente, deoarece HECF se obțin direct sub formă de particule. În funcție de structura particulei de îngrășământ rezultate, hidrogelul poate forma: matricea în care este înglobat fertilizantul sau stratul acoperitor în care este învelit fertilizantul solid (Monica Puccini et al., 2015). Ca exemple de sinteza a unor hidrogeluri cu utilizări în agricultură se pot menționa: un hidrogel pe bază de amidon, carboximetil celuloză (CMC) și poli(acrilamidă) reticulată, obținut prin polimerizarea radicalică în soluție apoasă a acrilamidei în prezența N,N'-metilenbisacrilamidei (MBA), ca agent de reticulare (Abd El-Rehim H. A. et al., 2006).

Hidrogeluri cu aplicații în agricultură au fost obținute și prin reacții polimer analoge. De exemplu: în 2004 (Katime I., et al., 2004) s-a utilizat reacția dintre alcoolul polivinilic și acidul fosforic în soluție apoasă, urmată de neutralizarea cu carbonat de sodiu. A rezultat un hidrogel reticulat prin punți fosfatice și având grupe laterale fosfat de sodiu care are capacitatea de a elibera lent grupe fosfat în mediu apos/umed. Alți cercetători au obținut hidrogeluri de tip amidon - alginat de sodiu prin amestecarea soluțiilor apoase ale acestor polimeri, care sunt hidrogeluri de tip compozit cu aplicații în agricultură. Hidrogelurile compozite au fost utilizate atât în calitate de matrice, cât și ca strat acoperitor al particulei de îngrășământ (Gao, Li, et al. 2015).

Invenția prezintă cercetările exploratorii care au ca punct de plecare obținerea de noi produse complexe – multicomponente polimerice – denumite hidrogeluri colagenice cu nutrienți încapsulați, prin prelucrarea deșeurilor de piei gelatina cu aplicații în horticultură.

Descrierea detaliată a invenției

În prezenta invenție, s-au utilizat deșeuri de piei cenușărite (deparate) provenite de la decărnarea și ștuțuirea pieilor de bovine (tip de greutate 35 kg), de la tăbăcăria SC Pielorex Jilava, jud. Ilfov România. S-a propus un procedeu inovativ și anume o "hidroliză directă" a deșeurilor de piei gelatina în mediu acid, în combinație cu alți polimeri (poliacrilamidă, amidon, acrilic, maleic, uree, celuloză, etc.) obținându-se hidrogeluri cu structura colagenică cu elemente nutritive încapsulate.

Invenția este explicată în detaliu prin următoarele exemple:

Exemplul 1

Se cântăresc 3500 g deșeu de piei gelatina, se spală și se decalcifică cu 4-4,5 % sulfat de amoniu și se adaugă 2-3,5 % H_2SO_4 concentrat dizolvat în 2-2,5 l apă industrială. Apoi se dizolvă în 2 l apă industrială următoarele: 1,8-3,5% fosfat dipotasic ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$), 0,5 - 1 % acid boric (H_3BO_3) și 1-2,4 % uree; amestecul se supune unei hidrolize "directe" într-o autoclavă de 50 l cu dubla manta și agitator, la temperatura de 80-98°C timp de 2,5 - 4,5 ore.

Pentru obținerea încapsulării proteinei a fost adăugat 0,8-1% produs EZ, pe baza de amestec de uleiuri vegetale (preponderent fiind uleiul de in), deci produs natural.

Incapsularea a fost realizata si demonstrata atat prin microscopie optica cat si prin expunerea la soare (timp de 67 de zile), constatandu-se ca proteina nu a suferit transformari in special in ceea ce priveste degradarea (nu miroase urat). Corectia pH-ului se face cu carbonat de magneziu $MgCO_3$.
A rezultat un **hidrogel ureio-colagenic**, gelatinos, reticulat cu pH de 5,8-6,5.

Exemplu 2

Se cantaresc 6800 g deseu de piei gelatina, se spala si se decalcifica cu 4 - 4,5 % sulfat de amoniu si apoi se dizolva in 5-6,5 l apa industriala urmatoarele: 2-3,5 % H_2SO_4 concentrat, 2,5-3,5% fosfat dipotasic ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$) si 0,5 -1 % sare industriala (NaCl) amestecul se toarna intr-o autoclava de 50 l cu dubla manta si agitator, la temperatura de 80-98°C timp de 2,5 - 4,5 ore. Apoi se adauga 10-15 % acrilamida ($CH_2=CH-CONH_2$) cu formare de persulfat de amoniu, initiatorul reactiei de reticulare. Pentru obtinerea incapsularii proteinei si a elementelor nutritive a fost adaugat 0,8-1% un produs denumit EZ pe baza de amestec de uleiuri vegetale. Corectia pH-ului se face cu carbonat de magneziu $MgCO_3$.

A rezultat un **hidrogel colagenic cu nutrienti incapsulati**, gelatinos, elastic si semitransparent, cu pH de 5,8-6,8.

Hidrogelurile colagenice cu elemente nutritive incapsulate, astfel obtinute se livreaza in stare gelatinoasa sau uscata, ambalate in butoaie de plastic sau in saci de polietilena insotite de instructiuni de utilizare.

Prin acest brevet se poate stabili o tehnologie de conversie a deseurilor de piei gelatina in hidrogeluri colagenice cu elemente nutritive incapsulate, care pot fi folositi ca fertilizatori in agricultura (in special in horticultura).

REVENDICARI

1. Hidrogelul ureio - colagenic, cu elemente nutritive incapsulate, **caracterizat prin aceea ca**, o cantitate de 3500 g deseu de piei gelatina, se spala si se decalcifica cu 4-4,5 % sulfat de amoniu si se adauga 2-3,5 % H_2SO_4 concentrat dizolvat in 2-2,5 l apa industriala, apoi se dizolva in 2 l apa industriala urmatoarele: 1,8-3,5% fosfat dipotasic ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$), 0,5 -1 % acid boric (H_3BO_3) si 1-2,4 % uree si amestecul se supune unei hidrolize " directe " intr-o autoclava de 50 l cu dubla manta si agitator, la temperatura de 80-98°C timp de 2,5 - 4,5 ore, apoi se adauga 0,8-1% produs EZ, pe baza de amestec de uleiuri vegetale, iar corectia pH-ului (pana la 5,8-6,5) se face cu carbonat de magneziu $MgCO_3$.

2. Hidrogel colagenic cu nutrienti incapsulati, **caracterizat prin aceea ca**, o cantitate de 6800 g deseu de piei gelatina, se spala si se decalcifica cu 4-4,5 % sulfat de amoniu si apoi se dizolva in 5 - 6,5 l apa industriala urmatoarele: 2-3,5 % H_2SO_4 concentrat, 2,5-3,5% fosfat dipotasic ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$) si 0,5 -1 % sare industriala (NaCl) amestecul se toarna intr-o autoclava de 50 l cu dubla manta si agitator, la temperatura de 80-98°C timp de 2,5 - 4,5 ore, apoi se adauga 10-15 % acrilamida ($CH_2=CH-CONH_2$) si 0,8-1% produs EZ, pe baza de amestec de uleiuri vegetale, corectia pH-ului se face cu carbonat de magneziu $MgCO_3$, rezultand un hidrogel colagenic cu nutrienti incapsulati, cu aspect gelatinos, elastic si semitransparent, cu pH-ul in jur de 5,8-6,8.

3. Hidrogeluri colagenice cu elemente incapsulate conform revendicarilor 1 si 2, **caracterizat prin aceea ca**, se pot livra in stare gelatinoasa sau uscata, putand fi folosite ca fertilizatori in agricultura (in special in horticultura).