



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00740

(22) Data de depozit: 14/11/2019

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

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

(72) Inventatori:
• ZAINESCU GABRIEL, STR.SPLAIUL
UNIRII, NR.197, ET.2, AP.7, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;

• MEGHEA AURELIA, STR.OLIMPULUI
NR.76, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• CONSTANTINESCU RODICA ROXANA,
STR. INT. TÂRGU FRUMOS NR. 3-5, BL. 7,
AP. 143, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• MANEA-SAGHIN ANA-MARIA, STR. MAI,
NR.6, BL.23A, SC.1, ET.5, AP.34,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A UNOR AGRO-HIDROGELURI
PE BAZĂ DE COLAGEN ȘI AMIDON/DOLOMITA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor hidrogeluri multicomponente polimerice colagen-amidon, sau colagen-dolomită, utilizate în agricultură ca fertilizatori cu eliberare controlată a nutrienților în timp. Procedeu, conform invenției, constă în tratamentul cu var pulbere a unui deșeu de piei netăbăcite, timp de 3...5 zile, apoi se supune unei hidrolize acide cu 2,7...3,6% acid sulfuric concentrat, la temperatura de 80...98°C, timp de 90...150 min, se adaugă 1,8...3,5%

fosfat dipotasic, 24...30% amidon de porumb și un agent de legare chimică de tip bis-acrilamidă de metilen, rezultând un copolimer de amidon grefat chimic cu hidrolizat de colagen, superabsorbant, sub formă de pastă consistentă albicioasă gelatinoasă, elastică, cu pH de 6,7...7,3.

Revendicări: 3



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI	
Cerere de brevet de inventie	
Nr.	a 2019 00740
Data depozit	14-11-2019

85

PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR AGRO - HIDROGELURI PE BAZA DE COLAGEN SI AMIDON/DOLOMITA

Domeniul tehnic in care poate fi folosita inventia

Inventia se refera la obtinerea de hidrogeluri multipolimerice printr-o hidroliza acida a deseurilor de piei gelatina din tabacarii, compoundate cu polimeri naturali (amidon/dolomita) si destinate utilizarii in agricultura, ca fertilizatori cu eliberare controlata a nutrientilor in timp.

Biopolimerii de natura organica, reprezinta o sursa de materii prime pentru agricultura, intrucat compozitia deseurilor proteice ofera suficiente elemente care sa imbunatateasca compozitia si remediarea solurilor degradate, iar plantele pot valorifica elementele nutritive (azot, fosfor, calciu, magneziu, sodiu, potasiu etc.).

Descrierea stadiului actual

Rețelele multicomponente absorbante de tip hidrogel sunt materiale de ultima generatie, cu structura tridimensionala si capacitate ridicata de gonflare. Aplicatiile acestor materiale se diversifica, patrundand in ultimii ani si in alte domenii decat medicina ca agricultura, industriile alimentara, farmaceutica, electrotehnica si electronica, in domeniul protectiei mediului si cel al biomaterialelor.

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.

Domeniul sintezei hidrogelurilor a fost largit prin introducerea de polimeri naturali sau compozite dintre polimerii naturali si sintetici 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.

Hidrogelurile pot fi aplicate in agricultura fie pentru pastrarea apei in sol sau eliberarea controlata a pesticidelor sau fertilizatorilor. In primul caz, aplicatia se bazeaza pe capacitatea hidrogelurilor de a absorbi rapid o cantitate mare de apa si de a o elibera apoi treptat, asigurand alimentarea plantelor cu apa o perioada mai indelungata dupa ce udarea terenului (ploaie sau irigatii) a incetat [1]. Hidrogelurile ca sisteme cu eliberare controlata a fertilizatorilor in agricultura prezinta avantajul major ca imbina in acelasi dispozitiv proprietatea de a absorbi apa si de a o elibera apoi lent, impreuna cu fertilizatorii in intervalul dintre ploii sau dintre irigatii. Au deci capacitatea de stocare a apei in sol, avand proprietatea de a elibera lent ingrasamantul la radacina plantelor, cu avantajele incontestabile prezentate anterior. Din aceasta cauza, incapsularea ingrasamintelor in hidrogeluri cu capacitate mare de absorbtie a apei a inceput sa fie cercetata mai intens in ultimi ani, desi lucrarile publicate sunt inca putin numeroase, mai ales, in domeniul polimerilor biodegradabili.

Din studiul literaturii privind hidrogelurile cu aplicatii la eliberarea controlata a fertilizantilor se pot desprinde cateva observatii privind modul de sinteza, structura, modul de eliberare a fertilizantului, etc. Din punct de vedere al procedului de sinteza, hidrogelurile cu eliberare controlata a fertilizantilor au fost obtinute: in solutie, in emulsie inversa, prin dispersarea solutiei apoase de monomeri intr-un solvent organic nemiscibil cu apa [2,3].

In functie de structura particulei de ingrasamant rezultate, hidrogelul poate forma: matricea in care este inglobat fertilizantul sau stratul acoperitor in care este invelit fertilizantul solid [4].

In brevetul international din SUA din anul 2006 WO 2006/026406 A2 cu titlul „Superabsorbent polymers in agricultural applications”, sunt prezentate metode pentru fabricarea hidrogelurilor polimerici superabsorbanti (SAP) pentru utilizari agricole. Anumite

SAP-uri includ un monomer sau un amestec de monomeri, altul decat acrilonitril, care este polimerizat grefat intr-un amidon in prezenta unui agent de copolimerizare. Anumite metode de fabricare de polimeri SAP prezinta utilizarea de acrilonitril ca monomer si nu necesita etapa de saponificare. Inventia prezinta utilizarea metanolului ca substanta de reactie.

Descrierea detaliata a inventiei

Prezenta inventie prezinta cercetarile exploratorii care au ca scop obtinerea de noi produse complexe – multicomponente polimerice – denumite hidrogeluri colagenice multipolimerice (amidon de porumb si/sau dolomita praf) cu aplicatii in agricultura si in special in horticultura.

In aceasta inventie se prezinta procedeu de obtinere a unor hidrogeluri prin compoundarea hidrolizatului de colagen cu amidon sau dolomita. Aceasta se realizeaza prin reticularea unor puncti fosforice si avand grupari chimice laterale amino si carboxilice.

Noutatea acestei inventii consta in obtinerea de agro-hidrogeluri pe baza de colagen cu dubla functiune si anume matrice colagenica si incapsulare a substantelor nutritive.

Majoritatea inventiilor cu colagen sunt cele cu utilizari in medicina si nu se intalneste sistemul cu hidroliza directa dintre polimeri naturali si amidon.

Din cauza puternicei legaturi intermoleculare de hidrogen si diferentei mari de polaritati dintre hidrolizatul de colagen si amidon este necesar adaugarea unui agent de legare chimica si anume bis-acrilamida de metilen (0,5 g dizolvata in 50 ml de apa). Astfel rezulta un copolimer de amidon grefat chimic cu hidrolizat de colagen.

Legarea chimica este o metoda care permite copolimerului amidon-colagen sa absoarba lichidele fara dizolvare.

Colagenul, componenta principala a pielii si a deseurilor de piei prezinta grupe functionale (-CO-NH-, -OH, -NH₂ si -COOH), cu reactivitate foarte buna si proprietati de reticulare.

Amidonul de porumb este conform Standard 171111 C, de la firma Roquette Italia cu SO₂ – 30 ppm, cenusa 0.18%, pH-ul in solutie este 5,1. Fosfatul dipotasic (K₂HPO₄.x3H₂O) de la firma Merck Germania. N^oN Methylenebis 99% de la firma Sigma Aldrich USA. Dolomita naturala este sub forma de praf alb, contine MgO circa 20 -19% si CaO 27 - 32%.

In prezenta inventie s-a propus un procedeu inovativ de obtinere de agro-hidrogeluri multipolimerici din deseuri de piei cenusarite (deparate) provenite de la decarnarea si stutuirea pieilor de bovine (carne de var), de la tabacaria SC Pielorex Jilava, jud. Ilfov Romania.

Inventia este explicata in detaliu prin urmatoarele exemple:

Exemplul 1

Se cantaresc 6500 g deseu de piei netabacite (seruitura) si se supune unui tratament cu var pulbere in proportie de 6-10 % raportat la greutatea deseurilor de piei intr-un bazin de plastic timp de circa 3-6 zile, apoi se supune unei hidrolize acide cu 2,7-3,6 % H₂SO₄ concentrat, intr-o autoclava de 50 l cu dubla manta si agitator, la temperatura de 80-98°C, timp de 1,5 – 2,5 ore, se adauga apoi 1,8-3,5% fosfat dipotasic (K₂HPO₄.3H₂O) si 24-30 % amidon de porumb si un agent de legare chimica bis-acrilamida de metilen (0.5 g dizolvata in 50 ml de apa) rezultand un copolimer de amidon grefat chimic, apoi se continua hidroliza timp de 1,5 - 2 ore, la temperatura de 78-85°C rezultand un **agro-hidrogel colagen-amidon notat AMI**, superabsorbant sub forma de pasta consistenta albicioasa, gelatinosa, elastica, cu un pH de circa 6,7 – 7,3 care este uscata si livrata in saci de plastic.

Exemplul 2

Se cantaresc 3800 g deseu de piei gelatina, si se amesteca cu 3-4,5 l apa industrială cu temperatura de 25-35⁰ in care s-au dizolvat: 2-3,5 % H₂SO₄ concentrat, 0,5 -1 % sare industrială (NaCl); amestecul se toarna intr-o autoclava de 50 l cu dubla manta si agitator, timp de 1,5 - 2,5 ore la temperatura de 80-98°C, apoi se adauga 15-23% Dolomita naturală, 2,5-3,5% fosfat dipotasic (K₂HPO₄.3H₂O) si 0,05 -0,1 % acid boric (H₃BO₃) si se supune unei operatii de extrudare la rece rezultand un **agro-hidrogel colagen - dolomita notat DO** sub forma de batoane 4-6 cm de culoare verzuie, cu pH de 5,8-6,8.

S-au experimentat agro-hidrogelurile obtinute conform inventiei pe o cultura de mazare (leguminoasa anuala), pentru ameliorarea terenului prin imbogatirea solului in azot fixat biologic si care sa permita eliberarea timpurie a terenului. Terenul a fost apoi pregatit pentru insamantarea orzului. Fata de substantele nutritive din sol s-a dovedit ca mazarea are nevoie de ingrasaminte azotoase, in special in primul stadiu de dezvoltare. Ulterior ea se dezvoltă pe seama azotului fixat din aer de catre bacteriile care formeaza nodozitatile de pe radacini. Cea mai potrivita reactie a solului pentru cultura mazarei este in zona pH – ului neutru, ceea ce impune ca solurile destinate pentru cultura mazarei sa fie moderat amendate cu calcar, inasa nu direct, ci la plantele premergatoare.

In fenofaza de inflorire s-au numarat nodozitatile de pe radacinile de mazare de la tratament inainte de insamantat cu hidrogelurile DO si AMI.(0,25=0,5 kg/m²)

Tabel 3 Influenta hidrogelurilor DO si AMI asupra nodozitatilor/planta de mazare Soi Diana

Nr.Crt.	Varianta	Nr. nodozitati/planta	Cantitate aplicabila pe sol
1	Tratament cu hidrogel AMI	39,00	0.25 - 0,5 kg/m ²
2	Tratament cu hidrogel DO	37,00	0.25 - 0,5 kg/m ²
3	Netratat	17,00	-

In concluzie tratamentul aplicat la sol cu hidrogelurile AMI si DO (0.25 - 0,5 kg/m²) au influentat " foarte semnificativ " dezvoltarea numarului de nodozitati pe radacinile plantelor. Radacinile si resturile organice acumulate de mazare in sol constituie o sursa importanta de substante nutritive si energie pentru microorganismele din sol, iar prin descompunerea lor rezulta o cantitate insemnata de elemente, mai ales azot, necesare nutritiei plantelor superioare.

Prin acest brevet se stabileste un procedeu de conversie a deseurilor de piei gelatina in agro-hidrogeluri colagenice cu elemente nutritive destinate utilizarii la culturile de camp, pomicultura , legumicultura, gradinarit si floricultura.

Bibliografie

- 1.Piotr Rychter, Marta Kot Krzysztof Bajer,Diana Rogacz, Alena Siskova "Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth" Carbohydrate Polymers **2016**,137 pg 127-138
- 2.Monica Puccini, Maurizia Seggiani, Sandra Vitolo, Largo Lucio "Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth"Chemical Engineering Transactions vol. 43, 2015 pag. 7005-7010 (www.aidic.it/cet)
- 3.Azeem, B., KuShaari, K. Z., Man, Z. B., Basit, A., & Thanh, T. H. (2014). Review on materials and methods to produce controlled release coated urea fertilizer. Journal of Controlled Release, 181, 11–21.

REVEDICARI

1. Procedeu pentru obtinerea agro-hidrogelului colagen-amidon, **caracterizat prin aceea ca**, se cantaresc 6500 g deseu de piei netabacita (seruitura) si se supune unui tratament cu var pulbere in proportie de 6 -10 % raportat la greutatea deșeurilor de piei intr-un bazin de plastic timp de circa 3-6 zile, apoi se supune unei hidrolize acide cu 2,7-3,6 % H_2SO_4 concentrat, intr-o autoclava de 50 l cu dubla manta si agitator, la temperatura de 80-98°C, timp de 1,5 – 2,5 ore, se adauga apoi 1,8-3,5% fosfat dipotasic ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$) si 24-30 % amidon de porumb si un agent de legare chimica bis-acrilamida de metilen (0.5 g dizolvata in 50 ml de apa) rezultand un copolimer grefat de amidon, apoi se continua hidroliza timp de 1,5 -2 ore, la temperatura de 78-85°C rezultand un agro-hidrogel, superabsorbant sub forma de pasta consistenta albicioasa, gelatinosa, elastica, cu un pH de circa 6,7 – 7,3.

2. Procedeu de obtinere a agro-hidrogelului colagen-dolomita, **caracterizat prin aceea ca**, o cantitate de 3800 g deseu de piei gelatina, se adauga in 3 - 4,5 l apa industriala cu temperatura de 25-35°C, 2-3,5 % H_2SO_4 concentrat, 0,5 -1 % sare industriala (NaCl), amestecul se toarna intr-o autoclava de 50 l cu dubla manta si agitator, timp de 1,5 - 2,5 ore la temperatura de 80-98°C, apoi se adauga 15-23% Dolomita naturala, 2,5-3,5% fosfat dipotasic ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$) si 0,05 -0,1 % acid boric (H_3BO_3) si apoi se supune unei operatii de extrudare la rece rezultand un agro-hidrogel sub forma de batoane de 4-6 cm de culoare verzuie, cu pH de 5,8-6,8.

3. Procedeu conform revendicarilor 1 si 2 permite obtinerea de hidrogeluri colagenice cu polimeri naturali amidon sau dolomita, **caracterizate prin aceea ca**, se pot livra in stare gelatinoasa sau uscata si pot fi utilizate in tratamentul aplicat la sol, cu o doza de 0.25 - 0,5 kg/m² de sol.