



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **13.09.2013**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2015 BOPI nr. **4/2015**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ 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. IANCULUI NR.29, BL.105B, SC.B, AP.65, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DOBRE TĂNAȘE, 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**

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

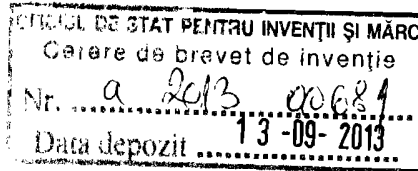
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor hidrogeluri hibride, utilizate în agricultură. Procedeu conform invenției constă în copolimerizarea acidului acrilic cu N, N' metilenbisacrilamidă în structura celulozei bacteriene apoase, eventual se adaugă o soluție apoasă de uree cu concentrația de 440...490 g/l

sau o soluție apoasă de fertilizant lichid NPK, din care rezultă hidrogeluri hibride, având caracteristici de eliberare controlată a apei și a fertilizantului.

Revendicări: 2





PROCEDEU DE OBTINERE DE HIDROGELURI HIBRIDE PE BAZĂ DE CELULOZĂ BACTERIANĂ ȘI COPOLIMERI ACRILICI

Autori :

Sârbu Andrei, Zaharia Anamaria, Stela Iancu, Stoica Anicuța, Stroescu Marta, Dobre Tănase, Ciripoiu Anita- Laura

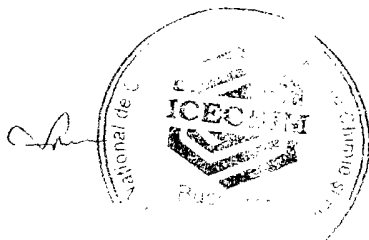
Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere de hidrogeluri hibride pe bază de celuloză bacteriană și copolimeri acrilici, pe bază de acid acrilic, cu aplicații în agricultură .

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 controlată de substanțe bioactive de tipul fertilizanților sau substantelor de tratare. În aceste aplicații este important ca hidrogelul să posede biodegradabilitate și în același timp o retenție de apă cât mai mare. În cazul hidrogelurilor hibride pe bază de celuloză bacteriană, biodegradabilitatea este conferită de concentrația de biopolimer.

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

1. 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 acrilic (AA), pentru a se obține un raport de 20:80- 40:60 AA:BC. Polimerizarea a fost realizată cu un fascicul de electroni furnizat de un accelerator [1]. Procedeu are mai multe dezavantaje: 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 dezavantaj îl reprezintă faptul că inițierea are loc cu un fascicul de electroni, ceea ce necesită existența unui aparat scump și periculos (acceleratorul de electroni). Al treilea dezavantaj îl reprezintă neutilizarea unui comonomer reticulant ceea ce face dificilă dirijarea gradului de absorbție de apă.

2. Un alt procedeu folosește BC umedă, dar pentru obținerea hidrogelului hibrid, apa din BC este înlocuită cu etanol. Monomerii acrilici (2 hidroxietilacrilat sau 2 hidroxietilmetacrilat) sunt copolimerizați cu trietilelenglicoldimetacrilat și eventual cu N vinilpirolidona în dispersia de BC în etanol prin fotopolimerizare [2]. Procedeu are

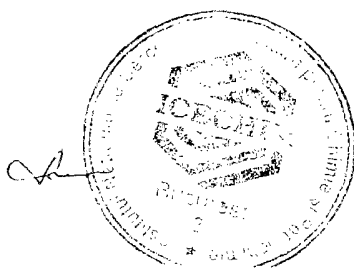


dezavantajul principal că necesită înlocuirea apei din bioceluloză cu un solvent mai scump, care ulterior se pierde, la prepararea hidrogelului apos. De asemenea se lucrează cu monomeri și fotoinițiatori scumpi.

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

4. Un alt procedeu folosește ca materie primă BC apoasă, așa cum rezultă ea din sinteză, cu un conținut de apă de 99%, drept comonomeri glicerolmonometacrilat, 2-hidroxietilmetacrilat sau 2-etoxietilmetacrilat, drept reticulant etilenglicol dimetacrilat (EDMA), iar inițierea este efectuată cu un inițiator de descompunere UV. Hidrogelurile au destinații medicale. Acest 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 inițierea UV necesită un inițiator scump și un dispozitiv specializat de iluminare UV [4].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în îmbibarea acidului acrilic (parțial neutralizat cu amoniac) și a reticulantului N, N' metilenbisacrilamidă (MBA) în BC rezultată 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 persulfat de potasiu (PK) și metabisulfid de sodiu (MS), fazele tehnologice și parametrii de lucru fiind astfel aleși încât hidrogelul hibrid rezultat să posedă caracteristici corespunzătoare aplicării în agricultură pentru menținerea apei în sol și pentru eliberarea controlată de fertilizanți.

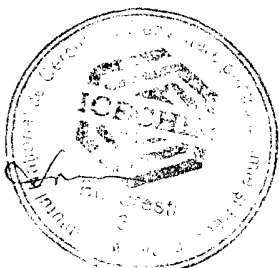


Handwritten signature.

Procedeu conform invenției înlătură dezavantajele procedeelor 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 minute 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 ore, 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 și după aceea amestecul obținut este introdus într-o baie de ultrasonare, la temperatura camerei, timp de 1-3 ore, 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 minute, pentru omogenizare și apoi se toarnă în matrițe de polimerizare pentru a se obține hidrogelul, durata de polimerizare fiind de 0,5-2 ore, la temperatura camerei (20-25 °C), după care hidrogelul este scos din matriță, măcinat și folosit ca atare pentru menținerea apei în sol și eventual pentru eliberarea controlată a fertilizantului încapsulat.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

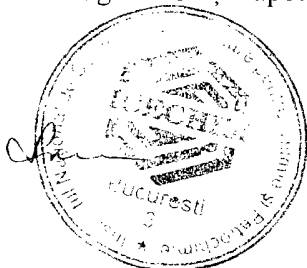
- Se lucrează cu BC așa cum rezultă din sinteză evitându-se liofilizarea sau înlocuirea apei cu alt solvent;
- Monomerul folosit, acidul acrilic, este un monomer de mare tonaj, ieftin și netoxic;



- Reacția de polimerizare se desfășoară la temperatura camerei, nefiind necesare instalații de încălzire sau surse de radiații;
- 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;
- 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;
- Datorită concentrației mari de BC din hidrogel acesta prezintă o bună biodegradabilitate, absolut necesară pentru aplicații în agricultură.

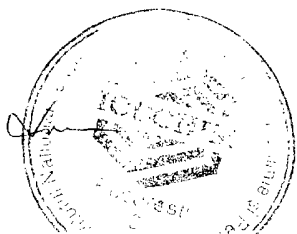
Se dau în continuare exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1. 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 rezultă ea dintr-o sinteză cu *Acetobacter Xylinum* și se mărunțește cu un blender timp de 15 minute. 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 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 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 pasta de BC și AA30 de 0,2:1. Se introduce apoi o cantitate de soluție apoasă 1% de N,N' metilenbisacrilamidă (MBA) astfel încât să se realizeze o concentrație de MBA față de AA30 de 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 concentrația de 12%, astfel încât să se realizeze o



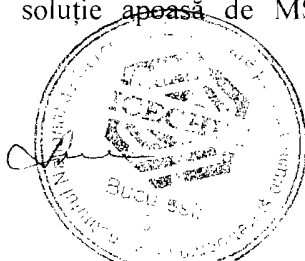
concentrație de MS față de AA30 de 0,8%, după care se introduce o soluție apoasă de PK cu concentrația de 6 %, astfel încât să se realizeze o concentrație de PK față de AA30 de 0,8%. Paharul Berzelius cu amestecul obținut se introduce timp de 1 minut în baia de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se toarnă rapid în matrița de polimerizare, unde se lasă timp de 0,5 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 sorturi de sol, pentru menținerea mai îndelungată a umidității în sol. Hidrogelul obținut a avut o retenție de apă de 2414 % și o biodegradabilitate 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 compost s-a folosit pământ de flori (turbă) cu umiditatea inițială de 70%.

Exemplul 2. Într-un pahar Erlenmayer cu dop rodat se prepară o cantitate de acid acrilic, neutralizat 40 % 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 99, 2% apă, așa cum rezultă ea dintr-o sinteză cu *Acetobacter Xylinum* și se mărunțește cu un blender timp de 10 minute. Pasta obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru calitativă și se lasă în pâlnie timp de 3 ore 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 cantitate cântărită de circa 20 g de pastă de BC necesara 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 40% molar neutralizat (AA40), astfel încât să se realizeze un raport între pasta de BC și AA40 de 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 0,3 % 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 8%. astfel încât să se realizeze o concentrație



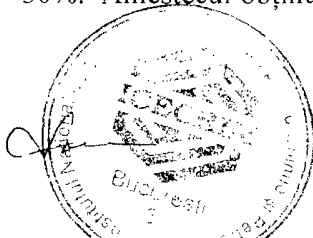
de MS față de AA40 de 1,2 %, după care se introduce o soluție apoasă de PK cu concentrația de 4 %, astfel încât să se realizeze o concentrație de PK față de AA40 de 1,2 %. Paharul Berzelius cu amestecul obținut se introduce timp de 3 minute în baia de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se toarnă rapid în matrița de polimerizare, unde se lasă timp de 2 ore, 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 2057 % o biodegradabilitate în sol exprimată 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 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 cca 100 g membrană de celuloză bacteriană, conținând 98,0 % apă, așa cum rezultă ea dintr-o sinteză cu *Acetobacter Xylinum* și se mărunțește cu un blender timp de 10 minute. 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 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 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 pasta 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



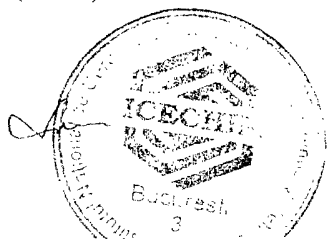
concentrație de MS față de AA35 de 1.0%, după care se introduce o soluție apoasă de PK cu concentrația de 5 %, astfel încât să se realizeze o concentrație de PK față de AA35 de 1,0%. Paharul Berzelius cu amestecul obținut se introduce timp de 2 minut în baia de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul 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 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 10 minute. Pasta obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru calitativă și se lasă în pâlnie timp de 2 ore 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 sa se realizeze un raport între pasta de BC si AA30 de 1,2:1. Apoi se introduce o cantitate de soluție apoasă 2% de N,N' metilenbisacrilamidă (MBA) astfel încât sa se realizeze o concentrație de MBA față de AA30 de 0,5 % molare. Se adăuga apoi o cantitate de soluție apoasă de uree cu concentrația de 440 g/l, astfel încât sa 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 oră. 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 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 minute în baia de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se toarnă rapid în matrița de polimerizare, unde se lasă timp de 1,5 ore, 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 și pentru eliberarea controlată 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 pierdere de masă de 9,0 % 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 5. 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%). Într-o capsulă de porțelan se introduce o cantitate de cca 100 g membrană de celuloză bacteriană, conținând 98% apă, așa cum rezultă ea dintr-o sinteză cu *Acetobacter Xylinum* și se mărunțește cu un blender timp de 15 minute. Pasta obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru calitativă și se lasă în pâlnie timp de 1 oră 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 35% (AA35), astfel încât să se realizeze un raport între pasta de BC și AA35 de 0,8:1. Apoi 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 %



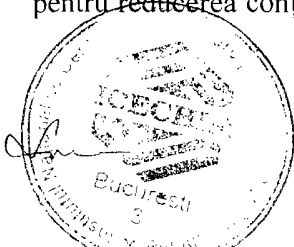
molare. Se adăugă apoi o cantitate de soluție apoasă de uree cu concentrația de 490 g/l, astfel încât să se realizeze o concentrație de uree față de pasta de BC luată în lucru de 50%. Amestecul obținut este introdus într-o baie de ultrasonare fără încălzire, unde se menține la temperatura camerei timp de 2 ore. Apoi se adăugă o soluție apoasă de MS cu concentrația de 8 %, 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 4 %, astfel încât să se realizeze o concentrație de PK față de AA35 de 1,2 %. Paharul Berzelius cu amestecul obținut se introduce timp de 2 minute în baia de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se toarnă rapid în matrița de polimerizare, unde se lasă timp de 2 ore, la temperatura camerei (20 °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 și pentru eliberarea controlată a ureei. Hidrogelul obținut a avut o retenție de apă de 10887 % , o eliberare de circa 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 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 6. Într-un pahar Erlenmayer cu dop rodat se prepară o cantitate de acid acrilic, neutralizat 40% 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 15 minute. Pasta obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru calitativă și se lasă în pâlnie timp de 1,5 ore 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 pasta 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 pastă 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 ore. 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 minute în baia de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se toarnă rapid în matrița de polimerizare, unde se lasă timp de 1,5 ore, 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%.

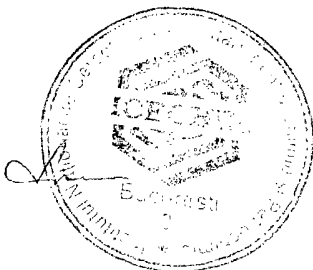
Exemplul 7. Într-un pahar Erlenmayer cu dop rodat se prepară o cantitate de acid acrilic, neutralizat 30% molar prin contactarea acidului acrilic cu o cantitate corespunzătoare de soluție apoasă concentrată de amoniac (circa 29%). Într-o capsulă de porțelan se introduce o cantitate de cca 100 g membrană 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 minute. Pasta obținută se introduce într-o pâlnie de filtrare conică, echipată cu hârtie de filtru calitativă și se lasă în pâlnie timp de 2 ore 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 pasta 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 ore. 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 %. Paharul Berzelius cu amestecul obținut se introduce timp de 3 minute în baia de ultrasonare, pentru omogenizare. Amestecul omogenizat se toarnă rapid în matrița de polimerizare, unde se lasă timp de 2 ore, 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 10024 % , o eliberare de circa 80% din conținutul de uree în decurs de 7 zile și o biodegradabilitate 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 compost s-a folosit pământ de flori (turbă) cu umiditatea inițială de 70%.

Notă:

Toate procente din brevet sunt procente masice, cu excepția cazului când se specifică ca sunt procente molare.



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 mărunțita timp de 10-15 minute 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 ore, 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 și după aceea amestecul obținut este introdus într-o baie de ultrasonare, la temperatura camerei, timp de 1-3 ore, în vedere 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 minute, pentru omogenizare și apoi se toarnă în matrițe de polimerizare pentru a se obține hidrogelul, durata de polimerizare fiind de 0,5-2 ore, la temperatura camerei (20-25 °C), după care hidrogelul este scos din matrița, măcinat și folosit ca atare pentru menținerea apei în sol.

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 ore, 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.

