



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00807**

(22) Data de depozit: **11/08/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2017** BOPI nr. **8/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2013 BOPI nr. **7/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE
MACROMOLECULARĂ "PETRU PONI" DIN
IAȘI, ALEEA GRIGORE GHICA VODĂ
NR.41 A, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **DARIE RALUCA NICOLETA, STR. HOTIN
NR. 33, IAȘI, IS, RO;**
• **CHEABURU CĂTĂLINA NATALIA,
ALEEA MUȘATINI NR.10, BL.A 19 BIS,
ET.4, AP.28, IAȘI, IS, RO;**
• **PRICOPE GINA MIHAELA,
ALEEA FÂNTĂNILOR NR. 35, BL. B1, SC. 1,
ET. 4, AP. 33, GRENN PARK, IS, RO;**
• **CONSTANTINESCU DOINA,
STR. STEFAN CEL MARE BL. 1 AP. 29,
ROMAN, NT, RO;**
• **VASILE CORNELIA, STR. PANTELIMON
NR.29, BL.308, SC.A, ET.3, AP.12, IAȘI, IS,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**CN101671449 (A); SHIPRA TRIPATHI, G. K.
MEHROTRA, P. K. DUTTA, "CHITOSAN
BASED ANTIMICROBIAL FILMS FOR
FOOD PACKAGING APLICATIONS, - FILM
COMPOSITION, PREPARATIVE
METHODES FOR CHITOSAN BASED
ANTIMICROBIAL FILMS", DEPARTMENT
OF CHEMISTRY, MOTILAL NEHRU
NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY,
P. 3, INDIA, 2008; F. NEJATI HAFDANI, N.
SADEGHINIA, "A REVIEW ON
APLICATIONS OF CHITOSAN AS A
NATURAL ANTIMICROBIAL",
INTERNATIONAL SCHOLARLY AND
SCIENTIFIC RESEARCH AND
INNOVATION, CAP. 5 (2), PP. 218-219,
2011**

(54) **PROCEDEU ȘI COMPOZIȚIE PENTRU OBTINEREA DE NOI
MATERIALE POLIETILENICE CU PROPRIETĂȚI
ANTIMICROBIENE ȘI ANTIOXIDANTE, PENTRU
AMBALAREA ALIMENTELOR**



RO 128630 B1

1 Invenția de față descrie compoziția și procedeul de obținere a unor noi materiale sub
formă de filme cu proprietăți antimicrobiene și antioxidante, pentru ambalarea alimentelor,
3 pe bază de amestecuri de polimeri, cum ar fi polietilenă de joasă densitate (LDPE), un
polimer natural - chitosan și vitamina E.

5 Ambalajele pot servi ca purtători ai compușilor antimicrobieni și ai principiilor active,
astfel încât să determine menținerea unei concentrații crescute de conservanți la suprafața
7 alimentelor. Prezența lor poate duce la evitarea pierderii cantității de apă în timpul depozitării,
la reducerea modificării culorii și a vitezei de râncezire cauzate de oxidarea lipidelor, la
9 reducerea încărcării suprafeței alimentelor cu microorganisme patogene și, de asemenea,
la reducerea pierderii aromelor volatile [Pérez-Pérez C., Regalado-González C.,
11 **Rodriguez-Rodriguez C.A., Barbosa-Rodriguez J.R., Villaseñor-Ortega F., Chapter 6:**
“Incorporation of antimicrobial agents in food packaging films and coatings, In
13 **Advances in Agricultural and Food Biotechnology”, Editors: Ramón Gerardo Guevara-**
González and Irineo Torres-Pacheco, 193-216 ISBN: 81-7736-269-0(2006)].

15 Agenții antimicrobieni pot fi sub formă de: acizi, anhidride, alcooli, bactericide,
chelanti, enzime, acizi organici și polizaharide.

17 În materialele pentru ambalaje, agenții antimicrobieni pot fi încorporați în masa
formulării, imobilizați pe suprafețe prin procedee de adsorbție fizică sau prin metode chimice
19 de legare covalentă. Incorporarea directă a agenților antimicrobieni în filmele pentru
ambalaje este o metodă potrivită pentru a obține activitate antimicrobiană deoarece aceștia
21 nu migrează la suprafață ca, ulterior, să afecteze calitatea alimentelor.

23 Folosirea agenților antimicrobieni de proveniență naturală este importantă pentru
industria ambalajelor, acești agenți reprezentând un risc mult mai scăzut pentru sănătatea
consumatorilor [Nicholson M.D., “*The role of natural antimicrobials in food packaging*
25 *biopreservation*”, *Journal of Plastic Film and Sheeting* 14: 234-241 (1998)].

27 Printre tipurile de polizaharide, chitina și derivații săi de chitosan sunt în acest
moment cele mai indicate substanțe antimicrobiene folosite pentru multe aplicații, incluzând
și ambalarea produselor alimentare. Chitosanul, chitina, oligomerii și derivații lor au
29 proprietăți antimicrobiene, bacteriostatice și fungicide, antiinflamatoare, antidiabetice, antihiv,
neuroprotectoare, de cuplare cu metalele grele și de captură a acestora, sunt biodegradabili,
31 biocompatibili, netoxici și provin din resurse naturale.

33 Chitosanul este un derivat deacililat al chitinei care, la rândul ei, prin abundență,
este a doua polizaharidă din natură, după celuloză. Chitosanul este o polizaharidă linară,
în care segmentele de D-glucozamină sunt unite prin legăturile β -1,4, iar segmentele de
35 N-acetilglucozamină sunt distribuite la întâmplare de-a lungul lanțului polimeric. Într-un mediu
acid, grupările amino sunt protonate și astfel determină încărcarea pozitivă a moleculelor de
37 chitosan. În plus, încărcarea sa pozitivă, gradul de N-deacetilare și natura modificărilor
chimice sunt proprietăți care influențează puternic eficacitatea antimicrobiană a chitosanului.
39 În ultimii ani este preferată utilizarea agenților antimicrobieni naturali în locul celor
convenționali, datorită efectelor negative ale celor din urmă asupra sănătății. Chitosanul
41 prezintă activitate antimicrobiană superioară pentru o varietate largă de microorganisme
patogene și de fungi, bacterii gram-pozitive și gram-negative.

43 Pe baza proprietăților specifice ale chitosanului, grefarea sau funcționalizarea
acestuia pe suprafețe polimerice reprezintă o metodă eficientă pentru obținerea unor polimeri
45 funcționalizați, cu proprietăți antimicrobiene.

47 Polietilena (PE) a fost folosită foarte des ca strat de etanșare termică în cadrul
ambalajelor, fiind un polimer ieftin, cu proprietăți semnificative de rezistență împotriva
49 penetrării gazelor și a umidității, importante pentru produsele cu timp de valabilitate scurt,
ca filme, sacoșe, tuburi etc.

Chitosanul modificat cu lactați a fost utilizat ca aditiv antimicrobian și impregnat în filme de polietilenă, pentru extinderea termenului de valabilitate și inhibarea creșterii bacteriilor patogene specifice, ca *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* și *Salmonella enteritidis*, pentru carnea proaspătă. Folosirea lactatului de chitosan nu a inhibat semnificativ creșterea bacteriilor patogene, a modificat permeabilitatea filmelor la oxigen, a crescut permeabilitatea la apă și a scăzut alungirea filmelor, dar a condus la extinderea termenului de valabilitate al cărnii refrigerate [Park S.I., Marsh K.S., Dawson P., “*Application of chitosan-incorporated LDPE film to sliced fresh red meats for shelf life extension*”, *Meat Science* 85(3): 493-9 (2010)].

Un alt studiu discută acoperirea filmelor de copolimeri ai etilenei cu chitosan, după ce acestea au fost tratate prin descărcare corona. Filmele au fost active, reducând dezvoltarea *Escherichia coli* 25922 și *Listeria monocytogenes* [Joerger R.D., Sabesan S., Visioli D., Urian D., Joerger M.C., “*Antimicrobial activity of chitosan attached to ethylene copolymer films*”, *Packaging Technology and Science* 22(3): 125-138 (2008)].

Fernandez-Saiz și colaboratorii [Fernandez-Saiz P., Ocio M.J., Lagaron J.M., “*Antibacterial chitosan-based blends with ethylene-vinyl alcohol copolymer, Carbohydrate Polymers*” 80(3):874-884 (2010)] au cercetat morfologia, proprietățile de barieră la apă și activitatea antimicrobiană a acetatului de chitosan cu diferite mase moleculare pentru filme obținute, prin evaporarea soluțiilor de amestecuri cu copolimeri etilenă-alcool vinilic.

Există numeroase studii care demonstrează calitățile bune de agent antimicrobian ale chitosanului când acesta este aplicat pe suprafața filmelor de LDPE utilizate pentru ambalarea alimentelor [Rau S.W., “*Dissertations & Theses, Development and testing of a machine-coatable chitosan coating applied to a flexible packaging sealant CLEMSON University*”, 142 pages,(2009); <http://proquest.umi.com/pqdlink?Ver=1&Exp=04-08-2016&FMT=7&DID=1860147471&RQT=309&attempt=1&cfc=1>; Srinivasa Gopal T.K., “*Packaging of Fish and Fishery Products*”, <http://www.worldfoodscience.org/cms/?pid=1005100>; Quintavalla S., Vicini L., “*Antimicrobial food packaging in meat industry*”, *Meat Science* 62:373-380 (2002); Ouattara B., Simard R.E., Piette G., Begin A., Holley R.A., “*Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan*”, *International Journal of Food Microbiology* 62:139-148 (2000); Nejati Hafdani F., Sadeghinia N., “*A Review on Application of Chitosan as a Natural Antimicrobial, World Academy of Science, Engineering and Technology* 74:257-261 (2011)]. Există însă un dezavantaj, cantitatea de agent antimicrobian depusă scade în timp.

Antioxidanții sunt larg folosiți ca aditivi pentru alimente, pentru a îmbunătăți stabilitatea oxidativă a lipidelor, și pentru a prelungi termenul de valabilitate, mai ales pentru produșii uscați și sensibili la oxigen. Ei se încorporează în filmele de plastic, pentru stabilizare. Printre exemplele de antioxidanți se numără: BHA - hidroxianisol butiric; BHT - hidroxitoluen butiric; PA - galat de propil; beta caroten, un precursor al vitaminei A, și tocoferol - vitamina E; acidul ascorbic și omologii lui care sunt solubili în apă, fiind eficienți în medii umede. Aceștia se amestecă apoi cu lipidele sau se încorporează în filmele de PE. Interceptorii împiedică oxigenul să ajungă la aliment, oxidându-se.

Concentrația lor în filme descrește în timpul stocării, datorită oxidării și difuziei la suprafață, urmată de evaporare. Aceste pierderi pot fi diminuate prin utilizarea unui extrastrat cu permeabilitate scăzută pentru antioxidant. BHT prezintă efecte fiziologice, acumulându-se în țesutul uman adipos. Din aceste motive se încearcă utilizarea unor antioxidanți mai puțin periculoși, ca cei naturali, cum este vitamina E, cu solubilitate excelentă în poliolefine, și stabilă în condiții de prelucrare, ce are și o moleculă mare, de aceea este puțin mobilă.

1 Antioxidanții și interceptorii de oxigen încorporați în ambalaje, ca tocoferolul
(vitamina E), conduc la eliminarea mirosului [Scott G., "**Antioxidants in food packaging:
3 a risk factor?**" *Biochem Soc Symp.* 61:225-46 (1995)]. Tocoferolii, care sunt nevolatili, au
înlocuit hidroxianisoul/toluenul hidroxibutirat volatili în produsele cu proprietăți antioxidante,
5 care migrează în hrană. Captatorii/interceptorii de oxigen reacționează cu acesta, formând
noi compuși. Antioxidanții reacționează cu radicalii liberi și peroxizii, întârziind sau blocând
7 reacțiile oxidative. Este o practică actuală ca toți aditivii noi, utilizați pentru ambalare, să fie
testați pentru toxicitate înainte de a fi admiși la ambalajele utilizate în contact cu alimentele.
9 Cu toate acestea, mulți antioxidanți și stabilizatori acționează specific și sunt convertiți în
produși de oxidare în procesele de prevenire a degradării. În majoritatea cazurilor se
11 cunoaște foarte puțin despre toxicitatea produșilor de transformare a antioxidanților, iar în
multe cazuri există motive să fie suspectați pentru o toxicitate mai mare decât produșii
13 chimici din care au provenit. Pentru înlăturarea acestei posibilități, antioxidantul sau
stabilizatorul poate reacționa cu polimerul, fie în sinteză, fie în timpul prelucrării, ca să nu mai
15 fie antrenați nici ei, nici produșii de degradare în alimente, sau se pot utiliza antioxidanți
biologici, ca alfatocoferolul, a cărui chimie de oxidare și toxicologie sunt cunoscute.

17 Invenția de față rezolvă problema lipsei caracterului antimicrobian și antioxidant al
LDPE prin aceea că se realizează încorporarea unui polimer natural, chitosanul, și a unui
19 antioxidant, vitamina E, care imprimă proprietăți specifice materialelor obținute.

Invenția de față înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este încorporat
21 chitosanul în masa de LDPE la o temperatură scăzută, la care-și menține activitatea
antimicrobiană și este împiedicat să difuzeze rapid în alimentele ambalate, menținându-se
23 în ambalaj, și prin încorporarea simultană în compoziție a unui antioxidant, vitamina E.

Scopul invenției de față este obținerea de noi materiale sub formă de filme pentru
25 ambalarea alimentelor pe bază de amestecuri de materiale polimerice, care conțin
91,5...95,5% polietilenă de joasă densitate, 4...8% polimer natural - chitosan sau un
27 nanocompozit pe bază de chitosan și nanoargilă de tip montmorilonit și 0,5% vitamina E, în
ideea de a combina caracteristicile unice ale celor doi polimeri, sintetic și natural, și a unui
29 compus natural activ, ca vitamina E, cu scopul de a obține materiale cu proprietăți
antimicrobiene, active și antioxidante, având în vedere calitățile particulare ale chitosanului
31 și ale vitaminei E.

Au fost utilizate următoarele materiale:

33 - polietilenă de joasă densitate (LDPE), tip Malen PFS 40-20 (Polonia), densitate
= 0,92 g/cm³;

35 - chitosan (CS) (Aldrich) cu masă moleculară medie = 400000, grad de deacetilare
(DD) = 68% (obținut din spectrul FT-IR al chitosanului, după metoda Moore și Roberts
37 [Moore G.K., Roberts G.A.F., in Muzzarelli R.A.A., Pariser E.R (Eds), "**Proceedings of
the first International Conference on chitin/chitosan**", MIT Sea Grant Report 78-7, 421
39 (1978)]);

41 - nanocompozite pe bază de chitosan și nanoargile (CSnano), preparate prin metoda
soluției. Chitosanul și nanoargila Na⁺MMT s-au dizolvat în soluție 1% de acid acetic, la
temperatura camerei. Soluția obținută s-a lăsat 24 h sub agitare continuă, pentru a asigura
43 dizolvarea/dispersia completă. S-a obținut o soluție de concentrație 1 g/dL de chitosan și una
cu concentrația în argilă de 5%. Apoi cele două soluții s-au amestecat timp de 4 h, rezultând
45 nanocompozitul care a fost adus în formă solidă prin liofilizare la temperatură și presiune
scăzută, într-un liofilizator Labconco FreeZone;

47 - vitamina E (VE) (±) α - tocopherol (Sigma-Aldrich), masă moleculară
= 430,71 g/mol; densitate = 0,950 g/ml la 20°C.

RO 128630 B1

Procedeul de obținere a unor noi materiale sub formă de filme antioxidante și antimicrobiene, pe bază de amestecuri de materiale polimerice, pentru ambalarea alimentelor, conform invenției, constă în aceea că materiile prime, și anume, 91,5...95,5% polietilenă de joasă densitate, 4...8% polimer natural de tip chitosan sau nanocompozit pe bază de chitosan și nanoargilă de tip montmorilonit, și 0,5% vitamina E, se prelucrează în topitură la o temperatură de 115°C, într-un mixer Brabender echipat cu o cameră de amestecare de 30 cm³ și cu două rotoare contrarotative, având o viteză a rotoarelor de 60 rot/min, timp de 10 min, urmată de pre-topire timp de 3 min, și apoi presare timp de 3 min la 115°C, la o presiune de 200 bar, din care rezultă un material sub formă de filme omogene semitransparente, cu o grosime de 0,15 ± 0,05 mm.

Înainte de amestecare, componenții au fost uscați într-o etuvă cu vid timp de 24 h, la o temperatură de 80°C.

Invenția prezintă avantajul că se obțin filme cu proprietăți speciale, pe bază de LDPE și chitosan, conținând sau nu vitamina E, care se pot utiliza în diferite ramuri ale industriei alimentare, dar și farmaceutice sau cosmetice.

În continuare se dau 8 exemple de realizare a invenției, cu referire și la datele prezentate în tabelele 1...5, unde sunt relatate caracteristicile de prelucrare, perioadele de inducție a oxidării materialelor obținute, precum și gradul de inhibare a unor microorganisme ca, de exemplu, *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* și *Salmonella enteritidis*, ale filmelor pe bază de polietilenă de joasă densitate, un polimer natural - chitosan și vitamina E.

Exemplul 1 (LDPE/4CS)

Într-un pahar Berzelius se amestecă 22,52 g polietilenă de joasă densitate și 0,612 g chitosan. Amestecul solid preformat se introduce în camera de amestecare, având un volum de 30 cm³, a unui mixer Brabender echipat cu două rotoare contrarotative, și încălzit la 115°C. Se amestecă în topitură cei doi polimeri timp de 10 min, la o temperatură de 115°C și o viteză a rotoarelor de 60 rot/min. Amestecul omogen obținut se evacuează în stare topită din camera de amestecare, și se introduce între două plăci de metal acoperite cu pânză de teflon, într-o presă Carver 4394, încălzită la 115°C. După o pretopire de 3 min, materialul se presează la 200 bar timp de alte 3 min, la finalul cărora se răcește matrița și se obține un film omogen semitransparent - ușor gălbui, cu grosimea de 0,145 mm, cu rezistența la rupere de 7,4 MPa și modulul Young de 198,7 MPa. Pentru acest film, perioada de inducție a oxidării a fost de 2,88 min.

Exemplul 2 (LDPE/4CS/VE)

Se procedează ca în exemplul 1, dar folosind un amestec cu următoarea compoziție: 22,28 g polietilenă de joasă densitate și 0,612 g chitosan. Se adaugă în plus la amestecare 0,121 ml vitamina E. Se obține un film uniform semitransparent - ușor gălbui, având o rezistență la rupere de 7,5 MPa și o valoare a modulului Young de 156 MPa. Filmul astfel obținut are o perioadă mai mare de inducție a oxidării, comparativ cu exemplul 1, valoarea acesteia fiind de 4,385 min.

Exemplul 3 (LDPE/4C Snano)

Se procedează ca în exemplul 1, dar folosind un amestec cu următoarea compoziție: 22,52 g polietilenă de joasă densitate și 0,612 g nanocompozit de chitosan cu Na⁺MMT. Se obține un film semitransparent - ușor roșiatic, cu o rezistență îmbunătățită la rupere, de 8,8 MPa, comparativ cu exemplul 1, modulul Young de 216,8 MPa și o valoare a perioadei de inducție a oxidării de 2,994 min.

RO 128630 B1

1 **Exemplul 4 (LDPE/4CSnano/VE)**

2 Se procedează ca în exemplul 1, dar folosind un amestec cu următoarea compoziție:
3 22,52 g, LDPE, 0,612 g) chitosan modificat și 0,121 ml vitamina E. Se obține un film
4 semitransparent - ușor roșiatic, cu o valoare a rezistenței la rupere de 8 MPa și modulul
5 Young de 191,8 MPa. Prezența vitaminei E conduce la o îmbunătățire a caracterului
6 antioxidant al filmului prezentat în acest exemplu, valoarea perioadei de inducție a oxidării
7 fiind în acest caz de 4,025 min.

8 **Exemplul 5 (LDPE/8CS)**

9 Se procedează ca în exemplul 1, dar se variază raportul dintre componenți, astfel că
10 se folosește un amestec cu următoarea compoziție: 21,58 g polietilenă de joasă densitate
11 și 1,224 g chitosan. Filmul semitransparent - gălbui obținut este puțin mai închis la culoare
12 datorită concentrației mai mari de chitosan, având rezistența la rupere de 8,2 MPa și modulul
13 Young de 189,8 MPa. Perioada de inducție a oxidării pentru acest exemplu este de
14 2,853 min.

15 **Exemplul 6 (LDPE/8CS/VE)**

16 Se procedează ca în exemplul 1, se menține raportul dintre componenți ca în
17 exemplul 5, la care se adaugă vitamina E. Astfel, se folosește un amestec cu următoarea
18 compoziție: 21,58 g polietilenă de joasă densitate, 1,224 g chitosan și 0,121 ml vitamina E.
19 Filmul semitransparent - gălbui obținut prezintă o rezistență la rupere de 7,6 MPa și modulul
20 Young de 216 MPa. Oxidarea filmului obținut prin adăugarea vitaminei E a fost întârziată cu
21 aproximativ 15,3%, comparativ cu exemplul 5, valoarea perioadei de inducție a oxidării fiind
22 de 3,29 min pentru acest exemplu.

23 **Exemplul 7 (LDPE/8C Snano)**

24 Se procedează ca în exemplul 1, se menține raportul de amestecare dintre
25 componenți ca în exemplul 5, însă se utilizează chitosan modificat. În acest caz, se folosește
26 un amestec cu următoarea compoziție: 21,58 g polietilenă de joasă densitate și 1,224 g
27 nanocompozit pe bază de chitosan cu Na⁺MMT. Filmul semitransparent - ușor roșiatic obținut
28 prezintă rezistență la rupere de 9,3 MPa, modulul Young de 235,4 MPa și o perioadă de
29 inducție a oxidării de 2,746 min.

30 **Exemplul 8 (LDPE/8C Snano/VE)**

31 Se procedează ca în exemplul 1, se mențin componenții și raportul de amestecare
32 dintre componenți ca în exemplul 5, însă se adaugă vitamina E. Astfel, se folosește un
33 amestec cu următoarea compoziție: 21,58 g polietilenă de joasă densitate, 1,224 g nano-
34 compozit pe bază de chitosan cu Na⁺MMT și 0,121 ml vitamina E. Filmul semitransparent -
35 ușor roșiatic obținut prezintă rezistență la rupere de 8,5 MPa și modulul Young de
36 250,9 MPa. Filmul obținut are cel mai puternic caracter antioxidant dintre exemplele supuse
37 inventiei; prezența vitaminei E a condus în acest exemplu la o inhibare a oxidării de
38 aproximativ 59%, comparativ cu exemplul 7 (aceeași compoziție, dar fără vitamina E),
39 valoarea perioadei de inducție a oxidării fiind de 4,687 min.

40 Determinarea perioadei de inducție a oxidării (OIT) s-a realizat prin utilizarea unui
41 calorimetru cu scanare diferențială de temperatură, Pyris Diamond DSC, Perkin Elmer USA,
42 în aer, la o temperatură de 240°C, izotermal.

43 Teste mecanice - caracteristicile evaluate la testele de tracțiune au fost înregistrate
44 conform standardului SR EN ISO 527-2/1996, utilizând un aparat Instron 3345, având viteza
45 de testare de 10 mm/min, lungimea epruvetei fiind de 40 mm.

RO 128630 B1

Teste antimicrobiene - pentru determinarea gradului de inhibare a unor micro-organisme pentru filmele pe bază de polietilenă de joasă densitate, un polimer natural - chitosan conținând sau nu vitamina E, s-au utilizat metode bacteriologice procedurate conform standardelor în vigoare, și anume:

- SR ISO 16649-2/2007 - Metoda orizontală pentru enumerarea bacteriilor din genul *Escherichia coli* β - glucuronidaza pozitivă. Tehnica numărării coloniilor la 44°C, utilizând mediul 5-bromo-4-cloro-3 Indolyl β -D-glucuronid;

- SR EN ISO 11290-1:2000/A 1:2005 - Metoda orizontală pentru detectarea și numărarea *Listeria monocytogenes*. Partea 1: Metode de detecție;

- SR EN ISO 6579/2003/AC/2004/AC/2006, 2007 - Metoda orizontală pentru detectarea bacteriilor din genul *Salmonella spp.*

Caracteristicile de prelucrare s-au evaluat din înregistrarea curbelor moment de torsiune-timp în timpul prelucrării în mixerul Brabender, și sunt prezentate în tabelul 1. Din datele obținute se observă o îmbunătățire a prelucrării în topitură în prezența vitaminei E, în cazul exemplului 2, care corespunde compoziției LDPE/4CS/VE, momentul de torsiune la finalul prelucrării având o valoare de 14,2 Nm, mai mică decât la prelucrarea exemplului 1 (LDPE/4CS).

Tabelul 1

Valorile caracteristicilor de prelucrare pentru exemplele supuse invenției

Exemplu	Proba	TQ max (Nm)	TQ 1 min (Nm)	TQ 5 min (Nm)	TQ final (Nm)
Martor	LDPE	66,6	18,2	16,1	15,7
1.	LDPE/4CS	54,8	18,6	15,9	15,9
2.	LDPE/4CS/VE	48,2	17,4	14,5	14,2
3.	LDPE/4C Snano	70,0	18,9	15,3	14,6
4.	LDPE/4CSnano/VE	48,1	18,6	16,1	15,7
5.	LDPE/8CS	63,2	18,3	15,7	15
6.	LDPE/8CS/VE	51,7	18,3	16,3	15,6
7.	LDPE/8C Snano	53,8	18,2	16,8	16
8.	LDPE/8CSano/VE	41,5	18,1	16,5	16,1

* TQ_{max} = moment de torsiune maxim;

TQ_{1 min} = moment de torsiune după 1 min de amestecare;

TQ_{5 min} = moment de torsiune după 5 min de amestecare;

TQ_{final} = moment de torsiune la finalul amestecării.

Încorporarea în matricea de polietilenă a chitosanului, nanocompozitelor de chitosan și a vitaminei E nu a afectat prelucrabilitatea polimerului de bază, prin urmare metoda de prelucrare nu se modifică, iar la temperatura de prelucrare utilizată de 115°C, activitatea antimicrobiană a chitosanului utilizat nu a fost afectată, așa cum rezultă din rezultatele testelor antimicrobiene.

În ceea ce privește testarea caracterului antioxidant al materialelor din cadrul invenției, în cazul exemplilor 2, 4, 6 și 8, odată cu încorporarea vitaminei E în sistemele LDPE/chitosan, perioada de inducție a oxidării crește, comparativ cu materialele care nu conțin vitamina E. Caracterul antioxidant al acestui compus este cel mai eficient la exemplul 8, acest material întârziind oxidarea cu ~59% comparativ cu exemplul 7. Comparativ cu o receptură clasică ce conține Irganox 1076 (Octadecil-3-(3,5-di-terțbutil-4-hidroxifenil) - propionat de la Ciba Specialty Chemicals), perioada de inducție a oxidării pentru materialele cu vitamina E obținute în cadrul invenției este mai mare cu 1,2 min, ceea ce demonstrează îmbunătățirea semnificativă, realizată prin compozițiile propuse în prezenta invenție.

Perioadele de inducție a oxidării (PIO) pentru materialele studiate

Exemplu	Material	PIO (s)
1	LDPE/4CS	2,880
2	LDPE 4 CS/VE	4,385
3	LDPE 4 CSnano	2,994
4	LDPE 4 CSnano/VE	4,052
5	LDPE 8 CS	2,853
6	LDPE 8 CS/VE	3,290
7	LDPE 8 CSnano	2,746
8	LDPE 8 CSnano/VE	4,687

Rezultatele obținute la testarea proprietăților antimicrobiene a materialelor prezentate în invenția de față sunt listate în tabelele 3...5. În toate testele s-a observat inhibarea bacteriilor testate în prezența chitosanului, comparativ cu LDPE.

Tabelul 3

Rezultate testare proprietăți antimicrobiene față de *Salmonella enteritidis*

Material	UFC/0,1 ml ATCC	UFC/0,1 ml la 24 h	UFC/0,1 ml la 48 h	Inhibare <i>Salmonella enteritidis</i> ATCC13076 24 h (%)	Inhibare <i>Salmonella enteritidis</i> ATCC13076 48 h (%)
LDPE	64	55	39	14	39
LDPE/4 CS	64	0	0	100	100
LDPE 4 CS/VE	64	3	0	65	100
LDPE 4 CSnano	64	32	28	50	57
LDPE4CSnano/VE	64	16	66	75	94
LDPE 8 CS	64	12	7	81	89
LDPE 8 CS/VE	64	0	0	100	100
LDPE 8 CSnano	64	6	0	91	100
LDPE 8 CSnano/VE	64	0	0	100	100

Încorporarea vitaminei E în sistemele conținând LDPE/chitosan a condus la o inhibare totală a bacteriilor în majoritatea exemplurilor prezentate. Cea mai eficientă acțiune antimicrobiană a fost obținută în cazul utilizării materialelor prezentate în invenție față de *Escherichia coli* și *Listeria monocytogenes*. Astfel, utilizarea chitosanului a condus la o inhibare de 100% atât după 24 h, cât și după 48 h, în cazul exemplurilor 1, 2, 3, 4, 7, 8, cu compozițiile LDPE/4CS, LDPE/4CS/VE, LDPE/4CSnano, LDPE/4CSnano/VE, LDPE/8CSnano, LDPE/8CSnano/VE. O inhibare totală s-a observat și față de *Salmonella enteritidis* pentru exemplele 1, 2, 6, 7, 8, cu compozițiile LDPE/4CS, LDPE/4CS/VE, LDPE/8CS/VE, LDPE/8CSnano, LDPE/8CSnano/VE, mai ales după 48 h de acțiune a acestor bacterii.

Tabelul 4 1

Rezultate testare proprietăți antimicrobiene față de Escherichia coli

Material	UFC/0,1 ml ATCC	UFC/0,1 ml la 24 h	UFC/0,1 ml la 48 h	Inhibare <i>Salmonella enteritidis</i> ATCC 25922 24 h (%)	Inhibare <i>Salmonella enteritidis</i> ATCC 25922 48 h (%)
LDPE	56	54	48	4	14
LDPE/4 CS	56	0	0	100	100
LDPE 4 CS/VE	56	0	0	100	100
LDPE 4 CSnano	56	0	0	100	100
LDPE4CSnano/VE	56	0	0	100	100
LDPE 8 CS	56	26	24	53	57
LDPE 8 CS/VE	56	8	2	86	96
LDPE 8 CSnano	56	0	0	100	100
LDPE 8 CSnano/VE	56	0	0	100	100

Tabelul 5 15

Rezultate testare proprietăți antimicrobiene față de Listeria monocytogenes

Material	UFC/0,1 ml ATCC	UFC/0,1 ml la 24 h	UFC/0,1 ml la 48 h	Inhibare <i>Salmonella enteritidis</i> ATCC 7644 24 h (%)	Inhibare <i>Salmonella enteritidis</i> ATCC 7644 48 h (%)
LDPE	24	20	18	17	25
LDPE/4 CS	24	0	0	100	100
LDPE 4 CS/VE	24	0	0	100	100
LDPE 4 CSnano	24	0	0	100	100
LDPE4CSnano/VE	24	0	0	100	100
LDPE 8 CS	24	17	14	29	42
LDPE 8 CS/VE	24	4	2	83	92
LDPE 8 CSnano	24	0	0	100	100
LDPE 8 CSnano/VE	24	0	0	100	100

În ceea ce privește rezultatele testelor mecanice de tracțiune, din fig. 1 se poate observa că încorporarea a 3% chitosan în matricea LDPE conduce la o ușoară creștere a modului de elasticitate Young, valoarea acestuia crescând cu 11% în cazul utilizării aceluiasi procent de chitosan nano modificat. O dublare a conținutului de chitosan modificat, încorporat în matricea LDPE, a determinat realizarea unui material cu o valoare a modului elastic de 235,4 MPa, cu 12% mai mare față de LDPE. Pe baza acestor observații, se poate menționa că prezența chitosanului modificat în matricea de LDPE conduce la obținerea unor materiale ușor ranforsate, explicându-se astfel și scăderea alungirii la rupere a acestor sisteme (fig. 3).

Încorporarea vitaminei E în materialul LDPE/4CS (atât nemodificat, cât și nanocompozit) a condus la îmbunătățirea flexibilității filmului respectiv, observându-se o ușoară scădere a modului de elasticitate datorită creșterii cu aproximativ 59% a alungirii la rupere, comparativ cu materialul fără vitamina E. În cazul exemplurilor 6 și 8, prezența vitaminei E nu modifică semnificativ proprietățile la tracțiune, fiind înregistrată doar a ușoară creștere a modului de Young cu referire la exemplele 5 și 7.

RO 128630 B1

Revendicări

1

3

1. Material antioxidant și antimicrobian, pe bază de polietilenă și chitosan, **caracterizat prin aceea că** este constituit din 91,5...95,5% polietilenă de joasă densitate, 4...8% chitosan sau nanocompozit pe bază de chitosan și nanoargilă, și 0,5% vitamina E.

5

7

2. Procedeu de obținere a unui material antioxidant și antimicrobian pe bază de polietilenă și chitosan, **caracterizat prin aceea că** se usucă într-o etuvă cu vid timp de 24 h, la o temperatură de 80°C, 91,5...95,5% polietilenă de joasă densitate, 4...8% chitosan sau nanocompozit pe bază de chitosan și nanoargilă, și 0,5% vitamina E, apoi se prelucrează în topitură într-un mixer, timp de 10 min, la o temperatură de 115°C și o viteză de 60 rot/min,

9

11

urmează apoi o pre-topire timp de 3 min, și presare sub formă de filme, timp de alte 3 min, la o presiune de 200 bari, în final obținându-se, prin răcire, filme omogene, cu grosimea de

13

0,15 ± 0,05 mm, rezistență la rupere de 7,4...9,3 mPa, modul de elasticitate de 156...251 mPa, perioadă de inducție a oxidării de 2,75...4,69 min și gradul de inhibare, după

15

48 h de acțiune a unor microorganisme ca *Listeria monocytogenes*, de 39...100%, *Escherichia coli*, de 14...100%, și *Salmonella enteritidis*, de 25...100%.

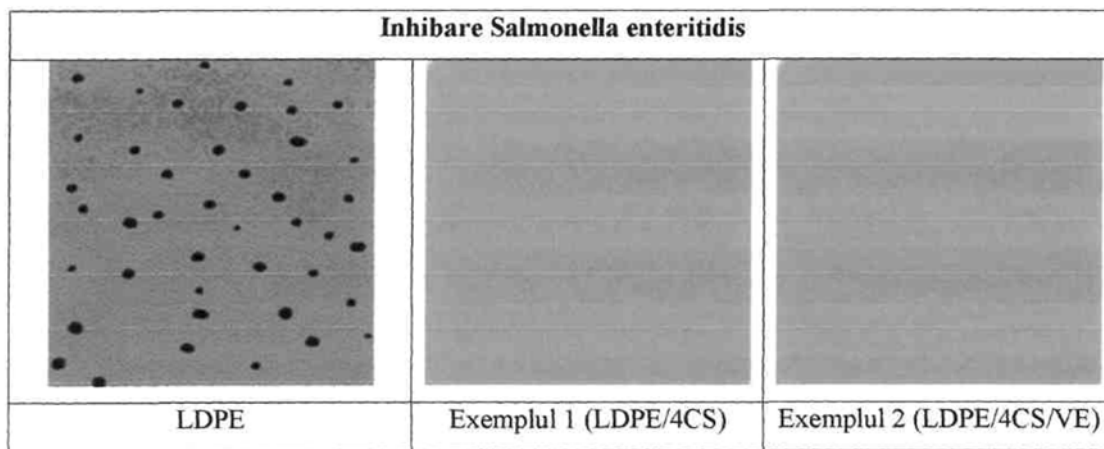


Fig. 1

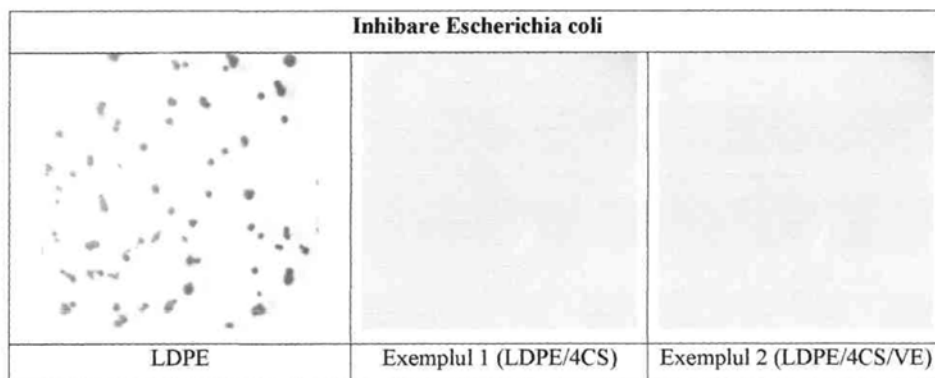


Fig. 2

