



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2013 00132**

(22) Data de depozit: **07.02.2013**

(41) Data publicării cererii:  
**30.08.2013** BOPI nr. **8/2013**

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

(72) Inventatori:  
• **PĂSLARU ELENA, SAT GÂRBEȘTI,  
TIBANA, IS, RO;**

• **MUNTEANU SILVESTRU BOGDĂNEL,  
STR. GRĂDINARI NR. 15, IAȘI, IS, RO;**  
• **DUMITRIU RALUCA PETRONELA,  
STR.PROF.PAUL NR.11, BL.339/I, SC.B,  
AP.2, IAȘI, IS, RO;**  
• **VASILE CORNELIA, STR.PANTELIMON  
NR.29, BL.308, SC.A, ET.3, AP.12, IAȘI, IS,  
RO**

(54) **PROCEDEU ȘI COMPOZIȚIE DE OBȚINERE A UNOR  
COMPOZITE STRATIFICATE, BIOACTIVE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea unui compozit cu activitate antimicrobiană, utilizat pentru ambalarea unor alimente. Procedeu conform invenției constă din activarea unor folii de polietilenă în plasma descărcării corona, imersarea într-o soluție de 1-(3-dimetilaminopropil) -3-etilcarboimidă și N-hidroxisuccinimidă, într-un raport molar de 7:1, sau N,N'-carbonildiimidazol cu o concentrație 20 mM în etanol, după care filmele astfel activate sunt acoperite

prin electropulverizarea unei soluții amestec din 2,5% chitosan și 0,5% vitamina E în acid acetic, din care rezultă un compozit stratificat, având activitate de inhibare asupra bacteriilor gram negative și gram pozitive.

Revendicări: 1  
Figuri: 4



## PROCEDEU ȘI COMPOZIȚIE DE OBȚINERE A UNOR COMPOZITE STRATIFICATE BIOACTIVE

Invenția se referă la obținerea de compozite stratificate pe bază de polietilenă (PE) și chitosan/vitamina E având ca rezultat un material cu proprietăți bioactive multiple, atât proprietăți antimicrobiene cât și antioxidante, destinate ambalării alimentelor și pentru uz medical.

Polietilena (PE) este cel mai utilizat film polimeric în industria ambalajelor deoarece acesta oferă următoarele avantaje [1]: prezintă proprietăți mecanice și termice bune, se prelucrează ușor, are permeabilitate redusă la gaze, etc. Chiar dacă PE deține o serie de caracteristici care o fac superioară altor materiale polimerice în anumite aplicații, pentru a lărgi domeniul de aplicabilitate al acestui polimer sunt necesare o serie de pretratamente. Polietilena este frecvent modificată la suprafață pentru a dobândi caracteristici de suprafață speciale precum umectabilitate, proprietăți antibacteriene, antioxidante, etc. [2-6]

Pentru a ajusta proprietățile de suprafață ale poliolefinelor, fără o modificare în volum, s-au aplicat o largă varietate de metode precum: chimia oxidativă, tratamentul în flacără, descărcarea corona, tratamentele în plasmă de oxigen, fotogrefarea sau grefarea utilizând radiații de energie înaltă și diferite percedee de amestecare. Ideea de bază a acestor metode este aceea de a introduce pe suprafață grupări polare precum carbonil, hidroxil și grupări acide carboxilice în scopul de a crește energia de suprafață a acestora. [7]

Cele mai simple metode la nivel de laborator implică oxidările chimice în soluție a suprafeței polimerice, de exemplu, cu trioxid de crom, hipoclorit de potasiu sau permanganat de potasiu în acid sulfuric concentrat [4, 5], care sunt relativ simple dar se utilizează reactivi chimici toxici, cu impact asupra mediului ambiant ceea ce face ca aceste metode să fie nedorite pentru aplicații comerciale.

Tratamentul cu descărcarea corona este probabil una dintre cele mai utilizate tehnici din industrie datorită procesului relativ simplu, care permite un tratament de suprafață într-o singură etapă. [8-11] Mai mult, această metodă este convenabilă în mod particular deoarece se poate realiza în aer. În funcție de presiunea de operare, se pot distinge două tipuri de procese: tratamentul corona, care corespunde unei plasmă care operează la presiune atmosferică și tehnici de descărcări luminoase care se realizează la presiune redusă.

Cu ajutorul tratamentului corona este posibilă funcționalizarea suprafețelor materialelor polimerice, care are ca rezultat implantarea de grupări active la suprafață, fără

utilizarea de solvenți sau chimicale. În contrast cu metodele chimice, tratamentul corona poate fi considerat un proces prietenos mediului, care garantează o calitate superioară a materialului, cu cost și pierderi tehnologice minime.

În cazul filmelor de PE, interacțiunea cu plasma descărcării corona și expunerea la aer induce formarea de radicali sau grupări active (în special grupe care conțin oxigen – carbonilice, carboxilice, hidroxilice, esterice, eterice) pe suprafața filmului poliolefinic. Grupările nou formate inițiază reacții chimice cu substanțe ce sunt aduse în contact cu materialul. [11-13]

Procedeu conform invenției de obținere a compozitelor stratificate bioactive este un procedeu în două etape și anume: I) activarea în plasma descărcării corona a filmelor de polietilenă, descărcarea realizându-se între doi electrozi în aer, II) după activarea corona filmele de PE sunt imersate în soluția a doi agenți de cuplare, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă (EDC) și N-hidroxisuccinimidă (NHS), de concentrație 75 mM EDC + 15 mM NHS în apă, în raport 7:1, sau CDI (N,N'-Carbonildiimidazol) de concentrație 20 mM în etanol după care filmele astfel activate sunt acoperite prin electropulverizare (în condițiile optime: distanța dintre vârful acului și colector  $d=6$  cm, debitul de 0.2 mL/h, tensiunea 27 kV) cu formularea bioactivă: 2,5 % chitosan / 0,5 % vitamina E în 70 % acid acetic/apă. Filmele astfel obținute au fost uscate la 40 °C în vid.

Compozitele stratificate obținute conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Necesită un număr redus de faze de realizare fără manipulări suplimentare;
- Nu se modifică proprietățile de volum al filmului polimeric, aceasta înseamnă că se păstrează proprietățile mecanice și termice bune ale foliilor;
- Rezultă filme cu proprietăți bioactive (antimicrobiene) și antioxidante.

Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției:

#### EXEMPLUL 1

Folia de PE a fost plasată între doi electrozi supuși la o diferență de potențial electric. Camera de tratare corona aplică o putere electrică de 50/60 Hz suprafeței materialului prin intermediul unei perechi de electrozi la o tensiune înaltă. Aerul atmosferic este ales ca și gaz de descărcare și se utilizează următorii parametrii: o frecvență de 30 kHz, distanța dintre electrozi de 7 mm, și puterea tratamentului în plasmă de  $\sim 45$  kJ/m<sup>2</sup>. După pretratamentul corona și expunerea ulterioară la aer pe suprafața PE sunt implantate grupări care conțin oxigen ca hidroxil, carbonil, carboxil așa cum s-a dovedit prin analize spectroscopice XPS și ATR-FTIR. Mai departe, filmul de PE tratat corona este imersat într-o soluție de activare chimică, conținând 75 mM EDC + 15 mM NHS în apă, care poate activa grupările carboxilice

formate pe suprafața PE după tratamentul corona. După 30 de minute folia de PE este scoasă din soluția agenților de cuplare și a fost acoperită prin electropulverizare cu formularea bioactivă (2,5 % chitosan / 0,5 % vitamina E). Proba astfel acoperită este ulterior uscată la 40°C în vid.

S-au determinat următoarele proprietăți ale probei de PE acoperite cu chitosan/vitamina E în comparație cu proba neacoperită: grosimea stratului depus, imobilizarea covalentă a acoperirii, activitatea antimicrobiană. Acoperirea depusă a avut o grosime cuprinsă între 10-15 μm (determinată prin microscopie electronică de baleiaj în fractură) având culoare alb mat.

Așa cum reflectă datele din figura 1, se poate menționa că tratamentul corona influențează proprietățile de suprafață ale filmului de PE, în urma căruia sunt implantate pe suprafață noi funcționalități care conțin oxigen, și mai departe acoperirea cu CHT/VE precum și activarea cu agenți de cuplare conduce la obținerea unui compozit polimeric stratificat, straturile fiind legate covalent.

### Figura 1

### Figura 2

Raportul atomic  $\text{N-C=O} / \text{C-NH}_2$  crește în cazul utilizării agenților de cuplare EDC+NHS, evidențiind formarea legăturilor amidice între CHT/VE și polietilena tratată corona.

Chiar dacă stratul de CHT/VE este extrem de fin cu o grosime medie de 13 μm, testele antimicrobiene (Figura 3) au arătat că este suficient pentru a inhiba dezvoltarea bacteriilor gram negative (ex. *Escherichia Coli*).

### Figura 3

## EXEMPLUL 2

După pretratamentul corona și expunerea ulterioară la aer pe suprafața PE sunt implantate grupări care conțin oxigen. Mai departe, filmul de PE tratat corona este imersat într-o soluție de CDI în etanol cu o concentrație 20 mM, care poate activa atât grupările grupările carboxilice cât și cele hidroxilice formate pe suprafața PE după tratamentul corona. După 90 de minute filmul de PE a fost scos din soluția CDI și a fost acoperit prin electropulverizare, în condițiile optime: distanța dintre vârful acului și colector d=6 cm, debitul de 0.2 mL/h, tensiunea 27 kV, cu formularea bioactivă (2,5% chitosan / 0,5% vitamina E). Proba astfel acoperită este ulterior uscată la 40°C în vid.

Prin spectroscopie XPS s-a demonstrat că a avut loc atașarea covalentă a acoperirilor pe bază de chitosan/vitamina E pe suprafața filmului de polietilenă tratat corona, după cum reiese din raportul atomic  $\text{N-C=O} / \text{C-NH}_2$  (Figura 4).

Compozitele covalent-stratificate astfel obținute au prezentat activitate antibacteriană atât împotriva bacteriilor Gram-negative (*Escherichia coli*, *Salmonella enteritidis*) cât și Gram-pozitive (*Listeria monocytogenes*) (Tabel 1).

**Figura 4**

**Tabel 1**

## REVENDICĂRI

Compozitelor stratificate bioactive, antimicrobiene active contra bacteriilor gram pozitive și gram negative ca *Salmonella enteritidis*, *Escherichia coli* și *Listeria monocytogenes* din polietilenă și amestec 2,5 % chitosan / 0,5 % vitamina E, obținute prin tratarea în plasma descărcării corona, urmată de activarea chimică utilizând două sisteme de activare diferite, 1-(3-dimetilaminopropil)-3-etilcarbodiimidă (EDC) și N-hidroxisuccinimidă (NHS), raport molar 7:1, și N,N'-Carbonildiimidazol concentrație 20 mM în etanol, și ulterior acoperirea prin electropulverizare, în condițiile optime: distanța dintre vârful acului și colector d=6 cm, debitul de 0.2 mL/h, tensiunea 27 kV, cu un strat de chitosan/vitamina E extrem de fin având o grosime cuprinsă între 10-15  $\mu\text{m}$ , care datorită legării covalente a straturilor demonstrată prin spectroscopie fotoelectronică de raze X și ATR-FTIR aceste compozite stratificate, bioactive prezintă stabilitate bună și inhibă dezvoltarea bacteriilor menționate,.

DESENE EXPLICATIVE

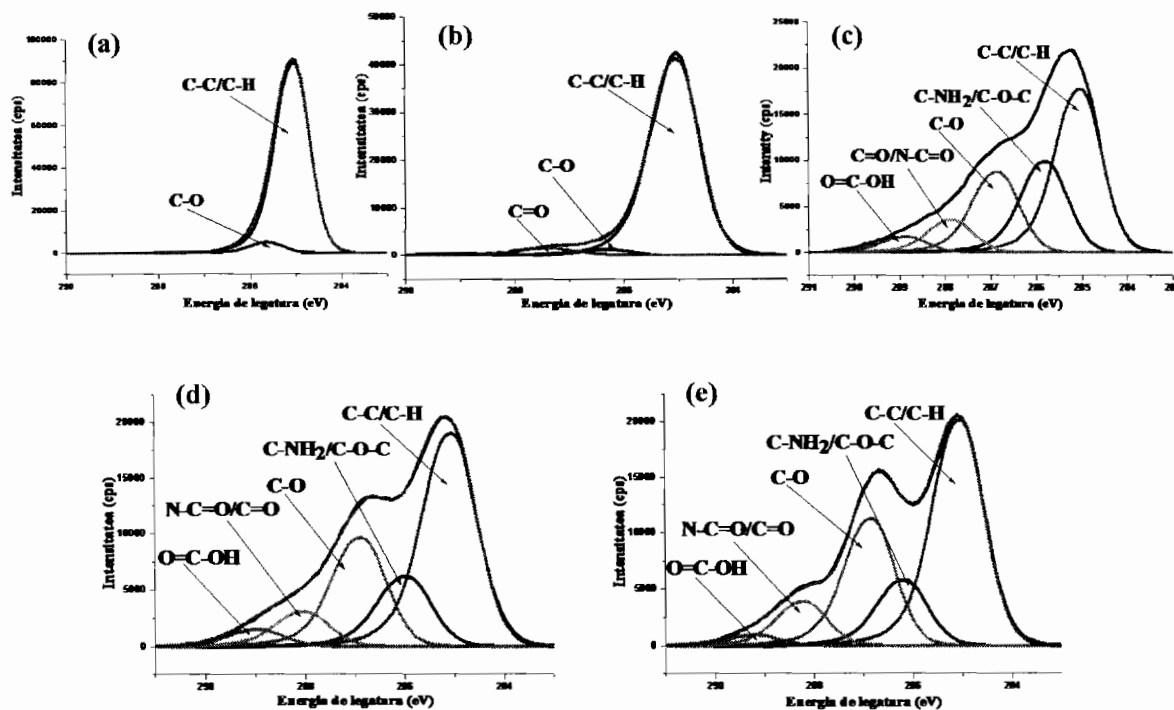


Figura 1. Spectrele XPS de înaltă rezoluție pentru carbon (C1s) înregistrate pentru probele: (a) PE (martor); (b) PE tratată corona; (c) PE acoperită cu CHT/VE; (d) PE tratată corona și acoperită cu CHT/VE; (e) PE tratată corona, activată cu EDC+NHS și acoperită cu CHT/VE.

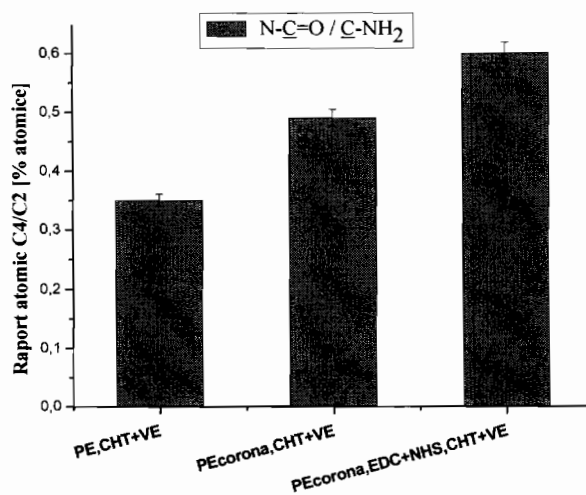
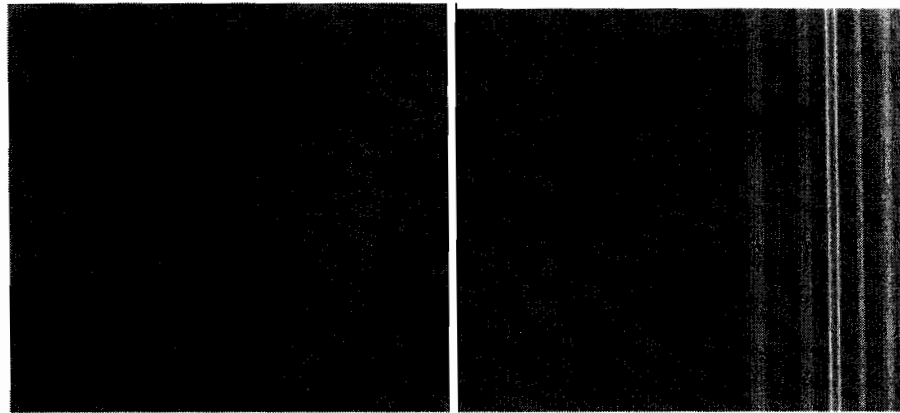


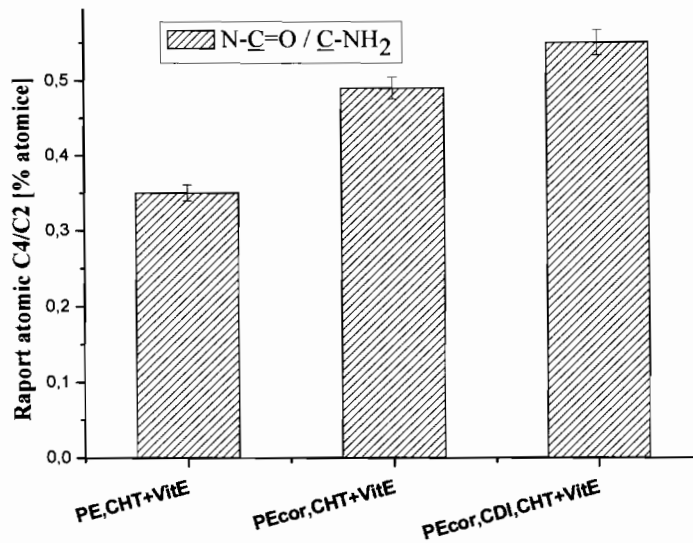
Figura 2. Raportul atomic N-C=O / C-NH<sub>2</sub> pentru probele de PE tratate corona, activate cu EDC+NHS și acoperite cu CHT/VE.



ATCC

PEcorona, EDC+NHS, CHT+VE

**Figura 3.** Aspecte microscopice ale coloniilor de bacterii *Escherichia Coli* cultivate în absența (ATCC) și în prezența filmelor de PE acoperite cu CHT/VE (PEcorona, EDC+NHS, CHT+VE).



**Figura 4.** Raportul atomic N-C=O / C-NH<sub>2</sub> pentru probele de PE tratate corona, activate cu CDI și acoperite cu CHT/VE.

**Tabel 1.** Activitatea antibacteriană a compozitelor PEcorona/CDI/CHT+VE și PEcorona/EDC+NHS/CHT+VE.

Proba	Inhibare <i>Salmonella enteritidis</i> 48h (%)	Inhibare <i>Escherichia coli</i> 48h (%)	Inhibare <i>Listeria monocytogenes</i> 48h (%)
PE	39	14	25



PEcorona, CDI, CHT+VE	77.11	86.15	87.50
PEcorona,EDC+NHS,CHT+VE	75.40	78.46	80.23