



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00256**

(22) Data de depozit: **08/04/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2022** BOPI nr. **8/2022**

(41) Data publicării cererii:
28/08/2015 BOPI nr. **8/2015**

(73) Titular:

- UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN CLUJ-NAPOCA, CENTRUL UNIVERSITAR NORD DIN BAI A MARE, STR.DR.VICTOR BABEȘ NR.62 A, BAI A MARE, MM, RO;
- UNIVERSITATEA "BABEȘ-BOLYAI" DIN CLUJ-NAPOCA, STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- ICA RESEARCH & DEVELOPMENT S.R.L. BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
- L & G CONSULTING S.R.L., STR.ȘTEFAN CEL MARE NR.1, DEJ, CJ, RO;
- WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, STR. POLITEHNIKI NR.1, VARȘOVIA, PL

(72) Inventatori:

- PETER ANCA, STR.T.VLADIMIRESCU NR.74, BAI A MARE, MM, RO;
- NICULA CAMELIA, STR.ANA IPĂTESCU NR.1, AP.18, BAI A MARE, MM, RO;
- MIHALY COZMUTA ANCA, STR.TRANDAFIRILOR NR.24F, SAT MOCIRA, COMUNA RECEA, MM, RO;
- MIHALY COZMUTA LEONARD, STR.TRANDAFIRILOR NR.24F, SAT MOCIRA, COMUNA RECEA, MM, RO;
- DANCIU VIRGINIA, CALEA MÂNĂȘTUR NR. 54/B1, AP. 22, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- BAI A GHEORGHE LUCIAN, STR. LIVIU REBREANU NR. 17A, AP. 10, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;
- KOVACS GABOR, STR.401, NR.80, PECICA, AR, RO;
- CIRIC ALEXANDRU, STR.GLADIOLELOR NR.10, BL.5, ET.6, AP.50, SAT ROȘU, COMUNA CHIAJNA, IF, RO;

- BEGEA MIHAELA, STR.GRĂDIȘTEA NR.3, BL.A 9, SC.A, ET.1, AP.4, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
- CRĂCIUN LILIANA, I.L.CARAGIALE NR.25, DEJ, CJ, RO;
- CRĂCIUN GRIGORE, I.L. CARAGIALE NR.25, DEJ, CJ, RO;
- DUTUC GHEORGHE, 1 MAI 22, DEJ, CJ, RO;
- FALUP ANCA, STR. VEVERIȚEI NR. 27, DEJ, CJ, RO;
- ZIEMKOWSKA WANDA, ZEGRZYNSKA STR.85/13, LEGIONOWO, PL;
- JASTRZEBSKA AGNIESZKA, LESNA STR.5, NADARZYN, PL;
- KURTYCZ PATRYCJA, KONOPNICKIEJ STR.5A/14, BIALYSTOK, PL;
- KARWOWSKA EWA, POLNA STR.21, BLONIE, PL;
- MIASKIEWICZ-PESKA EWA, OBRONCOW TOBRUKU STR.38/425, WARSAW, PL;
- ZALESKA RADZIWILL MONIKA, PRZEKORNA STR. 61D, WARSAW, PL;
- OLSZYNA ANDRZEJ, WIDAWSKA STR.9/71, WARSAW, PL;
- KUNICKI ANTONI, EUSTACHEGOSTR 2, PRUSZKOW, PL;
- SITARZ KAROLINA, PL.K.SWIDZINSKIEGO 20, KLWOW, PL;
- ROSLON MAGDALENA, POZIOMKOWA STR.6, JASIENICA, PL

(74) Mandatar:

CABINET INDIVIDUAL NEACȘU CARMEN AUGUSTINA, STR.ROZELOR NR.12/3, BAI A MARE, MM

(56) Documente din stadiul tehnicii:

RO 126105 B1; EP 1877478 B1; CN 104119602 A; KR 20080111889 A

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI AMBALAJ ALIMENTAR
DIN MATERIALE NANO-STRUCTURATE**

Examinator: ing. ANCA MARINA



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 130496 B1

RO 130496 B1

1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unui ambalaj alimentar din
materiale nano-structurate, pe bază de nanoparticule de TiO_2 modificat și polipropilenă sau
3 celuloză și la un procedeu de obținere a flacoanelor de polipropilenă și compozit pe bază de
oxid de titan modificat și a hârtiei alimentare din celuloză și compozit pe bază de oxid de titan
5 modificat care asigură conservarea caracteristicilor alimentelor și le prelungesc durata de
valabilitate. În mod evident, domeniul de utilizare al invenției este foarte larg, ele putând fi
7 folosite atât la nivel individual în gospodărie, cât mai ales pe scară industrială, în toate
operațiunile care vizează produsele alimentare: producție, depozitare, transport, vânzare.

9 Se știe că ambalarea produselor alimentare este esențială și necesară, deoarece fără
ambalaj, siguranța și calitatea alimentelor ar fi compromisă. Aproape toate produsele
11 alimentare sunt ambalate într-un anumit fel. Ambalarea produselor alimentare asigură
protecția alimentelor împotriva contaminării și alterării, ușurează transportul și oferă
13 posibilitatea dozării uniforme a conținutului.

15 Materialele utilizate la fabricarea ambalajelor alimentare sunt dintre cele mai diverse,
incluzând sticlă, metale, materiale plastice, hârtie.

17 Ambalajele pe bază de hârtie sunt utilizate în industria alimentară datorită costului
redus și flexibilității ridicate. De asemenea, hârtia este considerată material ecologic și este
ușor de reciclat. Dezavantajul acestei soluții este acela că hârtia nemodificată doar
19 protejează alimentul de impuritățile solide din mediul exterior și nu asigură conservarea lui.

21 Polipropilenă (PP) este un polimer utilizat tot mai des în ambalarea produselor ali-
mentare. Proprietățile PP s-au îmbunătățit considerabil în ultimele decenii, ca urmare a pro-
gresului tehnic și a descoperirii de noi catalizatori metaloceni pentru obținerea de co-
23 nionomeri. Dezavantajul acestei soluții este același ca și în cazul hârtiei.

25 Dimensiunea mică în combinație cu compoziția chimică și structura de suprafață
oferă nano-particulelor (PN) caracteristici unice și potențial imens pentru aplicații. Nanoteh-
nologia este considerată ca fiind următoarea revoluție în multe domenii ale industriei, inclusiv
27 în procesarea și ambalarea produselor alimentare. Nano-materialele utilizate în industria
alimentară asigură protecție împotriva alterării alimentelor, bio-siguranță (de exemplu, există
29 nano-senzori pentru detecția alterării produsului alimentar) și nano-aditivi alimentari.

31 Dioxidul de titan (TiO_2) este un aditiv deja aprobat pentru uz alimentar (E171).
Utilizarea nano- TiO_2 reprezintă o alternativă pentru conservarea alimentelor, datorită
stabilității fizice și chimice, a costului scăzut, a disponibilității și, în limitele admise, a lipsei
33 de toxicitate. Mecanismul activității fotocatalitice a TiO_2 constă în generarea de perechi
electron-gol sub acțiunea radiației ultraviolete (UV) la lungimi de undă mai mici de 385 nm.
35 Perechile electron-gol reacționează cu moleculele adsorbite la suprafața semiconductorului,
degradând compușii adsorbiți pe suprafață. Acțiunea conservantă a TiO_2 se explică prin
37 degradarea compușilor organici rezultați în urma proceselor care au loc în timpul păstrării
alimentelor.

39 Dioxidul de titan TiO_2 poate fi modificat cu diferite materiale în scopul extinderii
domeniului spectral care excită TiO_2 spre regiunea vizibilă, al reducerii vitezei de recom-
binare a purtătorilor de sarcină și al îmbunătățirii proprietăților morfologice, cum ar fi
41 suprafața specifică, porozitatea etc. Astfel, TiO_2 poate fi modificat cu particule de metale,
cum ar fi argintul (Ag), aurul (Au), paladiul (Pd), obținându-se astfel materiale cu activitate
43 antimicrobiană sau poate fi modificat cu compuși cu azot, cu grafene, sau cu alți oxizi,
obținându-se astfel materiale cu suprafața specifică mare și activitate fotocatalitică crescută.
45

47 Se cunoaște documentul de brevet **KR 101096735 B1** care se referă la un ambalaj
alimentar pelicular, cu nano-particule de bioxid de titan (TiO_2) și de oxid de zinc (ZnO).

RO 130496 B1

Se mai cunoaște documentul de brevet **KR 20130037537 A**, care se referă la un ambalaj alimentar antimicrobial care utilizează nanoparticule de argint (Ag) și de bioxid de siliciu/silică (SiO₂). 1
3

De asemenea, mai este cunoscut documentul de brevet **CN 103421338 A**, care se referă la o formulă de pungă de plastic cu funcții de păstrare a prospețimii alimentelor, pe bază de nanoparticule de argint (Ag). 5

Dezavantajul comun al acestor trei soluții cunoscute este acela că ele nu măresc durata de valabilitate a produselor lactate și a fructelor proaspete și nu asigură dezvoltarea bacteriilor lactice în produsele lactate. 7
9

Se mai regăsesc în stadiul tehnicii documentele **RO 126105 B1**, **EP 1877478 B1**, **CN104119602 A** și **KR 20080111889 A**, în care se dezvoltă ambalaje sub diferite forme, utilizate în domeniul alimentar, care sunt realizate din poliolefione (PP, PE...) care au în compoziție substanțe sau amestecuri de substanțe (compuși cu argint, oxizi metalici...) cu caracteristici antimicrobiene/antibacteriene, care au ca efect o mai buna conservare a alimentelor ambalate în astfel de recipiente. 11
13
15

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția revendicată este de a realiza un procedeu de obținere a unor ambalaje alimentare dintr-o compoziție din materiale nano structurate pentru obținerea unor ambalaje active care să asigure conservarea a cât mai multor tipuri de alimente, pe o durată mai mare, atât la temperatura ambientală de 10...30°C, cât și la refrigerare (0...10°C), precum și asigurarea menținerii caracteristicilor alimentelor pe perioada de conservare. 17
19
21

Procedeu de obținere a unui ambalaj alimentar din materiale nano-structurate, pe bază de nanoparticule de TiO₂ modificat și polipropilenă sau celuloză, conform invenției, constă în faptul că, în prima etapă, se obține un compozit pe bază de TiO₂ modificat cu nanoparticule de Ag de forma Ag/TiO₂-SiO₂ cu 0,5...3% Ag sau TiO₂ modificat cu N₂ și nanoparticule de Ag de forma Ag/TiO₂-N cu 0,5...3% Ag sau de TiO₂ modificat cu nanoparticule de Au de forma Au/TiO₂ cu 0,1...0,15% Au care se amestecă cu polipropilenă sau celuloză, după care amestecul este prelucrat corespunzător pentru obținerea flacoanelor alimentare sau a hârtiei alimentare. 23
25
27
29

Într-o variantă preferată, în procedeu conform invenției, compozitul utilizat este un compozit mixt de dioxid de titan-dioxid de siliciu modificat cu nanoparticule de argint în procent masic de 0,5...3% argint care se obține dintr-un gel de dioxid de titan-dioxid de siliciu lăsat la maturare timp de 1...3 săptămâni, după care acesta se imersează în 200...600 ml soluție de tetrahidroborat de sodiu, la o temperatură de 2...10°C, după care se picură 10...30 ml soluție de azotat de argint AgNO₃ cu o concentrație de 0,005...0,01% sub agitare, continuându-se agitarea încă 10...30 min, după care amestecul se filtrează și se spală cu etanol, apoi se păstrează 20...48 h în etanol, după care proba se usucă la o temperatură de 80...120°C, timp de 5...30 h, rezultând xerogel care se tratează termic în cuptor de calcinare la o temperatură de 300...600°C. Gelul de dioxid de titan-dioxid de siliciu se obține prin metoda sol-gel în cataliză acidă, utilizându-se ca sursă pentru Ti, tetra-izopropoxid de titan, iar pentru Si, tetraetil-silicat, hidrolizați de apă ultrapură, în prezența acidului azotic, utilizând ca mediu de reacție etanolul absolut, rapoartele molare ale reactanților fiind tetra-izopropoxid de titan: tetraetil silicat = 1...3, tetra-izopropoxid de titan:etanol absolut = 0,03...0,06, tetra-izopropoxid de titan:apă ultrapură = 0,1...0,3 și tetra-izopropoxid de titan:acid azotic = 5...8. 31
33
35
37
39
41
43

În altă variantă preferată, în procedeu conform invenției, compozitul utilizat este un compozit de dioxid de titan modificat cu azot și cu nanoparticule de argint în procent masic de 0,5...3% argint preparat din trei soluții, soluția A obținută din 10...30 ml etanol absolut, la care se adaugă, sub agitare continuă, 5...10 ml de tetraizopropoxid de titan, soluția B 45
47

RO 130496 B1

1 obținută din 1...7 ml apă distilată, la care se adaugă 0,05...0,24 ml acid azotic concentrat și
2 soluția C obținută din 1...7 ml azotat de argint, la care se adaugă, sub agitare continuă, 0...50
3 μ l dietanolamină, 10...30 μ l apă distilată și 5...15 ml etanol absolut, după care soluțiile A, B
4 și C se omogenizează, apoi gelul obținut se introduce într-o cutie de polietilenă închisă
5 etanș, se lasă la maturat timp de 5...14 zile, după care gelul se spală cu etanol, apoi se
6 usucă în condiții supracritice cu bioxid de carbon CO_2 lichid, iar aerogelul obținut se tratează
7 termic la o temperatură de 300...600°C, timp de 2...5 h.

8 În altă variantă preferată, în procedeul conform invenției, compozitul utilizat este un
9 compozit de dioxid de titan modificat cu nanoparticule de aur în procent molar de 0,1...0,15%
10 Au care se obține dintr-o soluție apoasă de izopropanol 3...5%, la care se adaugă amestecul
11 format din tetra-izopropoxid de titan și izopropanol, apoi amestecul obținut se agită timp de
12 1...3 h, după care, la suspensia albă obținută se adaugă acid tetracloroauric (III), apoi se
13 agită timp de 3...6 h, după care solventul se elimină prin distilare, iar tetra-izopropoxidul de
14 titan se calcinează la 400...600°C, timp de 20...30 h, rapoartele molare ale reactanților
15 fiind: apa:tetra-izopropoxid de titan = 3...6 și tetra-izopropoxid de titan:acid tetra-cloroauric
16 = 150...170.

17 În procedeul de obținere a flacoanelor de polipropilenă și compozit pe bază de oxid
18 de titan modificat, conform invenției, compozitul se adaugă astfel încât procentul masic de
19 compozit în materialul pentru ambalaj să fie de 0,5...3%.

20 În procedeul de obținere a hârtiei alimentare din celuloză și compozit pe bază de oxid
21 de titan modificat, conform invenției, compozitul se adaugă astfel încât ambalajul să aibă un
22 conținut de 0.05...0,2 g compozit/coală de hârtie.

23 Procedeul de obținere a unor ambalaje alimentare, conform invenției revendicate,
24 prezintă următoarele avantaje:

- 25 - prelungeste durata de valabilitate a produselor alimentare;
- 26 - asigură conservarea proprietăților alimentelor pe toată durata păstrării acestora în
- 27 ambalajele alimentare;
- 28 - stimulează dezvoltarea bacteriilor lactice în produsele lactate ambalate în
- 29 ambalajele alimentare.

30 Procedeul de obținere a unor ambalaje, conform invenției revendicate, rezolvă
31 problema tehnică prin faptul că utilizează ca material pentru realizarea ambalajului alimentar
32 o compoziție ce are ca materie primă suspensia celulozică, respectiv polipropilena, în
33 combinație cu un compozit modificat cu materiale nano-structurate, și anume:

34 1. Compozit mixt dioxid de titan-dioxid de siliciu modificat cu nanoparticule de argint
35 în procent masic de 0,5...3% argint ($\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ cu 0,5...3% în greutate Ag).

36 2. Compozit de dioxid de titan modificat cu nanoparticule de aur în procent molar de
37 0,1...0,15% aur (Au/TiO_2 cu 0,10...0,15 mol% Au).

38 3. Compozit de dioxid de titan modificat cu azot și cu nanoparticule de argint în
39 procent masic de 0,5...3% argint ($\text{Ag}/\text{N-TiO}_2$ cu 0,5...3% în greutate Ag).

40 Se pot obține, în acest mod, 6 tipuri de compoziții pentru ambalaje active, după cum
41 urmează:

42 1. Polipropilena modificată cu dioxid de titan-dioxid de siliciu modificat cu
43 nanoparticule de argint ($\text{Ag-TiO}_2\text{-SiO}_2$).

44 2. Polipropilena modificată cu compozit de dioxid de titan modificat cu azot și cu
45 nanoparticule de argint ($\text{Ag}/\text{N-TiO}_2$).

46 3. Polipropilena modificată cu Dioxid de titan modificat cu nanoparticule de aur
47 (Au/TiO_2).

RO 130496 B1

4. Hârtie modificată cu dioxid de titan-dioxid de siliciu modificat cu nanoparticule de argint (Ag-TiO₂-SiO₂). 1
5. Hârtie modificată cu compozit de dioxid de titan modificat cu azot și cu nanoparticule de argint (Ag/N-TiO₂). 3
6. Hârtie modificată cu dioxid de titan modificat cu nanoparticule de aur (Au/TiO₂). 5
- Pentru testarea activității conservante a ambalajelor active obținute din aceste compoziții de materiale conform invenției, s-au folosit 10 alimente, reprezentând principalele categorii de alimente care, în general, au durată scurtă de viață: lapte și produse lactate, carne și produse din carne, fructe proaspete, suc de fructe proaspăt preparat, paste făinoase și produse de panificație. 7
- Laptele a fost utilizat în stare proaspătă, având 3,5...7% în greutate grăsime; acesta a fost analizat cu 12 zile înainte de data expirării notată pe ambalaj. 9
- Iaurtul de băut a avut 0,5...2,8% în greutate grăsime, a fost achiziționat ambalat în PET alb și a fost analizat cu 10 zile înainte de data expirării notată pe ambalaj. 11
- Brânza proaspătă vrac utilizată a avut 2...10% în greutate grăsime, a fost ambalată în ambalaj caserolă HDPE pentru transport și a fost analizată cu 3 zile înainte de data expirării notată pe ambalaj. 13
- Carnea vrac utilizată a fost proaspătă, tocată (porc:viță = 0,5...5), ambalată pentru transport în punga PE și a fost analizată cu 2 zile înainte de data expirării notată pe ambalaj. 15
- Cremvurștii (cârnat Viena) din porc, ambalați în PP sub atmosferă controlată, s-au analizat cu 12 zile înainte de data expirării notată pe ambalaj. 17
- Caisele proaspete, vrac, s-au achiziționat fără a fi menționată durata de valabilitate. 19
- Căpșunile proaspete au fost achiziționate în caserole PP și au fost analizate cu 6 zile înainte de data expirării notată pe ambalaj. 21
- Sucul proaspăt de mere, pasteurizat, ambalat în sistem bag-in-box, a fost analizat cu 10 zile înainte de data expirării notată pe ambalaj. 23
- Pâinea Pave proaspătă, 1...2 kg/bucată a fost analizată cu 5 zile înainte de data expirării notată pe ambalaj. 25
- Pastele făinoase au fost testate în stare proaspătă, preparate "în casă" (tăiței), din făină albă și neagră, apă, ouă și sare, având termenul de valabilitate de 24...48 h de la preparare. 27
- Au fost luate în considerare două materii prime de bază pentru compoziția de ambalaj, hârtie și polipropilenă și s-a stabilit tipul de ambalaj aferent fiecărui tip de aliment testat, conform tabelului 1. 29

Tipurile de ambalaje investigate pentru fiecare tip de aliment investigat

Tabelul 1

Aliment	Ambalaj	
Lapte	Polipropilenă modificată cu Ag/TiO ₂ -SiO ₂	39
	Polipropilenă modificată cu Ag/N-TiO ₂	41
	Polipropilenă modificată cu Au/TiO ₂	43
Iaurt	Polipropilenă modificată cu Ag/TiO ₂ -SiO ₂	45
	Polipropilenă modificată cu Ag/N-TiO ₂	47
	Polipropilenă modificată cu Au/TiO ₂	47

Tabelul 1 (continuare)

1	Brânză proaspătă	Polipropilenă modificată cu Ag/TiO ₂ -SiO ₂
3		Polipropilenă modificată cu Ag/N-TiO ₂
5		Polipropilenă modificată cu Au/TiO ₂
7	Carne tocată	Hârtie modificată cu Ag/TiO ₂ -SiO ₂
9		Hârtie modificată cu Ag/N-TiO ₂
11		Hârtie modificată cu Au/TiO ₂
13	Cremwurști	Hârtie modificată cu Ag/TiO ₂ -SiO ₂
15		Hârtie modificată cu Ag/N-TiO ₂
17		Hârtie modificată cu Au/TiO ₂
19	Caise	Hârtie modificată cu Ag/TiO ₂ -SiO ₂
21		Hârtie modificată cu Ag/N-TiO ₂
23		Hârtie modificată cu Au/TiO ₂
25	Căpșune	Hârtie modificată cu Ag/TiO ₂ -SiO ₂
27		Hârtie modificată cu Ag/N-TiO ₂
29		Hârtie modificată cu Au/TiO ₂
31	Suc de mere	Polipropilenă mdificată cu Ag/TiO ₂ -SiO ₂
33		Polipropilenă modificată cu Ag/N-TiO ₂
		Polipropilenă modificată cu Au/TiO ₂
	Pâine	Hârtie modifcată cu Ag/TiO ₂ -SiO ₂
		Hârtie modificată cu Ag/N-TiO ₂
		Hârtie modificată cu Au/TiO ₂
	Paste făinoase	Hârtie modificată cu Ag/TiO ₂ -SiO ₂
		Hârtie modificată cu Ag/N-TiO ₂
		Hârtie modificată cu Au/TiO ₂

Alimentele ambalate în ambalajele menționate în tabelul 1 au fost păstrate la temperatura ambientală de 10...30°C, într-o cameră iluminată artificial, cât și în condiții de refrigerare (0...10°C) într-un frigider iluminat permanent.

S-au realizat teste de sanitație pentru a se stabili încărcarea microbiologică a ambalajelor înainte de utilizare (tabelul 2).

RO 130496 B1

Rezultatele testelor de sanitație (numărul de probe pozitive din 10 flacoane analizate)

Tabelul 2

	Coliformi	Număr total de germeni aerobi mezofili	Drojii și mucegaiuri
Polipropilenă -Ag/TiO ₂ -SiO ₂	0/10(CFU/ml capacitate)	0/10(CFU/ml capacitate)	0/10(CFU/ml capacitate)
Polipropilenă -Au/TiO ₂	0/10(CFU/ml capacitate)	0/10(CFU/ml capacitate)	0/10(CFU/ml capacitate)
Polipropilenă -Ag/N-TiO ₂	0/10(CFU/ml capacitate)	0/10(CFU/ml capacitate)	0/10(CFU/ml capacitate)
Polipropilenă -referință	0/10(CFU/ml capacitate)	0/10(CFU/ml capacitate)	0/10(CFU/ml capacitate)
Capac	0/10(CFU/cm ²)	0/10(CFU/cm ²)	0/10(CFU/cm ²)
Hârtie - Ag/TiO ₂ -SiO ₂	0/10(CFU/cm ²)	0/10(CFU/cm ²)	0/10(CFU/cm ²)
Hârtie-Au/TiO ₂	0/10(CFU/cm ²)	1/10-ICFU/cm ² 9/10-OCFU/cm ²	0/10(CFU/cm ²)
Hârtie - Ag/N-TiO ₂	0/10(CFU/cm ²)	0/10(CFU/cm ²)	0/10(CFU/cm ²)
Hârtie - referință	0/10(CFU/cm ²)	0/10(CFU/cm ²)	0/10(CFU/cm ²)

Compoziția pentru realizarea ambalajului poate fi considerat steril comercial. Doar într-un singur pachet din zece bucăți studiat, în cazul hârtiei cu Au/TiO₂, s-a găsit 1 UFC/cm² germeni aerobi mezofili. Limita legală acceptată este de 1 UFC/cm², ceea ce înseamnă că compoziția materialului pentru realizarea ambalajului are sterilitate comercială.

Analizele fizico-chimice și microbiologice realizate pentru stabilirea alterării alimentelor au fost: aciditatea totală, azotul ușor hidrolizabil, numărul total de germeni aerobi mezofili (NTG), Enterobacteriaceae, drojii și mucegaiuri.

De asemenea, s-a verificat dacă titanul (Ti) a pătruns din ambalaj în aliment, prin analiza de spectroscopie atomică, pe cuptor de grafit. Nu au fost detectate urme de (Ti) în probele de alimente, deci nu există pericolul migrării titanului (Ti) din ambalaj în aliment, în timpul depozitării.

În tabelul 3 sunt prezentate câteva din rezultatele experimentelor realizate pe durata depozitării diferitelor tipuri de alimente în ambalajele obținute prin procedeul conform invenției revendicate, precum și perioada în care fiecare tip de aliment ambalat în ambalajele realizate din compoziții modificate cu compozit se alterează, dar și parametrul care a condus la concluzia că alimentul este alterat.

Ziua în care a apărut alterarea la fiecare produs, în funcție de condițiile de depozitare

Tabelul 3

	referință	Ag/TiO ₂ -SiO ₂	Ag/N-TiO ₂	Au/TiO ₂
Lapte - mediu	ziua 3/ aciditate	ziua 4/aciditate	ziua 4/aciditate	ziua 4/aciditate
Lapte - refrigerare	36+	36+	ziua 9/NTG & Enterobacteriaceae	36+
laurt - mediu	ziua 10/aciditate	ziua 11/aciditate	ziua 10/aciditate	ziua 10/aciditate
laurt - refrigerare	ziua 36/aciditate	36+	36+	36+

RO 130496 B1

Tabelul 3 (continuare)

	referință	Ag/TiO ₂ -SiO ₂	Ag/N-TiO ₂	Au/TiO ₂
3	Suc de mere - mediu	ziua 6/drojii & mucegaiuri	ziua 6/drojii & mucegaiuri	ziua 6/drojii & mucegaiuri
5	Suc de mere - refrigerare	36+	36+	36+
7	Brânză proaspătă-mediu	ziua 1/aciditate	ziua 1/aciditate	ziua 1/aciditate
9	Brânză proaspătă-refrigerare	ziua 8/aciditate	ziua 10/mucegai	ziua 8/aciditate
11	Carne tocată-mediu	ziua1/NTG	ziua 1/NTG	ziua 1/NTG
13	Carne tocată-refrigerare	ziua2/NTG	ziua 2/NTG	ziua 3/azot ușor hidrolizabil
15	Paste făinoase - mediu	ziua 2/ NTG	ziua 2/ NTG	ziua 3/ NTG
17	Paste făinoase - refrigerare	ziua 12/ mucegai	ziua 12/ mucegai	ziua 12/ mucegai
19	Caise - mediu	ziua 12/ mucegai	ziua 12/ mucegai	ziua 14/mucegai
21	Caise - refrigerare	35+	35+	35+
23	Căpșune - mediu	ziua 5/ mucegai	ziua 5/ mucegai	ziua 5/ mucegai
25	Căpșune - refrigerare	ziua 12/ mucegai	ziua 12/ mucegai	ziua 14/ mucegai
27	Cremwurști - mediu	ziua 6/ azot ușor hidrolizabil	ziua 7/azot ușor hidrolizabil	ziua 7/azot ușor hidrolizabil
29	Cremwurști-refrigerare	ziua 14/NTG	ziua 14/NTG	ziua 15/ azot ușor hidrolizabil
31	Pâine - mediu	ziua 7/drojii & mucegaiuri	ziua 9/drojii & mucegaiuri	ziua 9/drojii & mucegaiuri
33	Pâine - refrigerare	ziua 14/drojii & mucegaiuri	ziua 15/aciditate	ziua 13/drojii & mucegaiuri

Note: 1) expresia "ziua 3/aciditate " se va înțelege ca "alterat în ziua a 3-a, datorită depășirii limitei de aciditate"

2) expresia "36+" se va înțelege ca "experimentul a fost început de 36 de zile și încă este în derulare"

3) cuvântul "mediu" se referă la un aliment păstrat la temperatura ambientală (situată între 10-30°C), într-o cameră iluminată artificial

4) cuvântul "refrigerare " se referă la un aliment păstrat în condiții de refrigerare (0-10°C), într-un frigider iluminat permanent

Perioada de valabilitate a laptelui depozitat în ambalajele realizate din compoziții de polipropilenă modificate cu cele trei tipuri de compozite din materiale nano structurate, la temperatura ambientală, este mai mare cu o zi față de cazul utilizării ambalajului de referință.

RO 130496 B1

Perioada de valabilitate a iaurtului depozitat la temperatura ambientală în ambalajul de polipropilenă - Ag/TiO ₂ -SiO ₂ crește față de cea a iaurtului depozitat în celelalte ambalaje active și în ambalajele de referință. Iaurtul depozitat în condiții de refrigerare poate fi păstrat pentru mult timp în ambalajele testate, în condiții de siguranță alimentară.	1
Durata de valabilitate a brânzei proaspete depozitate la refrigerare în ambalajele realizate din compoziții din polipropilenă modificate cu Ag/TiO ₂ -SiO ₂ și Ag/N-TiO ₂ a crescut față de cea depozitată în ambalajul de referință și în cel modificat cu Au/TiO ₂ .	3
Durata de valabilitate a cârnii tocate depozitată la refrigerare în ambalaj realizat din compoziții de hârtie - Ag/N-TiO ₂ este mai mare decât a celei depozitate în celelalte ambalaje.	5
Durata de valabilitate a pastelor făinoase depozitate la temperatura ambientală, în ambalaje realizate din compoziție de hârtie - Ag/N-TiO ₂ și Au/TiO ₂ crește față de cea a pastelor depozitate în celelalte ambalaje.	7
Cremwurștii depozitați în ambalajele realizate din compoziții modificate cu compozite au durata de valabilitate mai mare față de cea din ambalajul de referință.	9
Durata de valabilitate a pâinii la temperatura ambientală depozitată în ambalajele realizate din compoziții cu compozite a crescut față de cazul ambalajelor de referință.	11
Compozitul de dioxid de titan-dioxid de siliciu modificat cu nanoparticule de argint Ag/TiO ₂ -SiO ₂ cu 0,5...3% în greutate Ag crește durata de viață a produselor lactate cu 1...2 zile față de cea a probei depozitate în ambalaj de polipropilenă nemedificată, adică de referință și față de celelalte două tipuri de ambalaje realizate din compoziții modificate.	13
Compozitul de dioxid de titan-dioxid de siliciu modificat cu nanoparticule de argint Ag/TiO ₂ -SiO ₂ cu 0,5...3% în greutate Ag stimulează dezvoltarea bacteriilor lactice în produsele lactate și oferă controlul acidității pâinii.	15
Compozitul de dioxid de titan modificat cu azot și cu nanoparticule de argint Ag/N-TiO ₂ cu 0,5...3% în greutate Ag crește durata de valabilitate a fructelor proaspete cu 1...2 zile față de cea a probei depozitate în ambalajul de referință și față de cea depozitată în celelalte ambalaje modificate.	17
Compozitul de dioxid de titan modificat cu azot și cu nanoparticule de argint Ag/N-TiO ₂ cu 0,5...3% în greutate Ag crește durata de valabilitate a cârnii și a produselor din carne cu 1 zi față de cazul utilizării celorlalte ambalaje.	19
Compozitul Ag/N-TiO ₂ oferă controlul asupra acidității pâinii.	21
Compozitul de dioxid de titan modificat cu nanoparticule de aur Au/TiO ₂ cu 0,10...0,15 mol% Au stimulează dezvoltarea bacteriilor lactice în produsele lactate.	23
Se prezintă, în continuare, mai multe exemple de realizare practică a procedurii de obținere a unor ambalaje alimentare din materiale nano structurate, conform invenției revendicate.	25
Ambalajul alimentar din materiale nano structurate are ca materie primă suspensia celulozică, respectiv polipropilena, în combinație cu un compozit modificat cu materiale nano-structurate și anume:	27
- compozit mixt de dioxid de titan-dioxid de siliciu modificat cu nanoparticule de argint în procent masic de 0,5...3% argint (Ag/TiO ₂ -SiO ₂ cu 0,5...3% în greutate Ag);	29
- compozit de dioxid de titan modificat cu nanoparticule de aur în procent molar de 0,1...0,15% aur (Au/TiO ₂ cu 0,10...0,15 mol% Au);	31
- compozit de dioxid de titan modificat cu azot și cu nanoparticule de argint în procent masic de 0,5...3% argint (Ag/N-TiO ₂ cu 0,5...3% în greutate Ag).	33
Procedul de obținere a unor ambalaje alimentare dintr-o compoziție constituită din polipropilenă ca materie primă și un compozit modificat cu materiale nano structurate constă într-o primă etapă în obținerea celor trei tipuri de compozite și apoi obținerea ambalajelor.	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 130496 B1

1 Pentru compozitul de dioxid de titan modificat cu nanoparticule de aur (Au/TiO₂), cu
0,10...0,15 mol% Au, procedeul de obținere prezintă următoarele etape: la soluția apoasă
3 de izopropanol 3...5% în greutate, se adaugă amestecul format din tetra-izopropoxid de titan
Ti(O-*i*Pr)₄ și izopropanol (5...7% în greutate), apoi amestecul obținut se agită timp de 1...3 h,
5 după care, la suspensia albă obținută se adaugă acid tetracloroauric (III), apoi se agită timp
de 3...6 h, după care solventul se elimină prin distilare, iar tetra-izopropoxid de titan se
7 calcinează la 400...600°C, timp de 20...30 h. Rapoartele molare ale reactanților sunt:
apa:tetra-izopropoxid de titan H₂O:Ti(O-*i*Pr)₄ = 3...6 și tetra-izopropoxid de titan:acid tetra-
9 cloroauric = 150...170 Ti(O-*i*Pr)₄:HAuCl₄ = 150...170. S-a obținut o probă de culoare albastru-
gri.

11 Pentru compozitul de dioxid de titan-dioxid de siliciu modificat ca nanoparticule de
argint Ag/TiO₂-SiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag, procedeul de obținere presupune două etape.

13 Într-o primă etapă se prepară gelul de dioxid de titan-dioxid de siliciu (TiO₂-SiO₂)
(50...80 g) prin metoda sol-gel în cataliză acidă, utilizându-se ca sursă pentru Ti, tetra-izopro-
15 poxid de titan (Ti(O-*i*Pr)₄), iar pentru Si, tetraetil-silicat (TEOS), hidrolizați de apă ultrapură,
în prezența acidului azotic (catalizator), utilizând ca mediu de reacție etanolul absolut.

17 Rapoartele molare ale reactanților sunt:

[Ti(O-*i*Pr)₄]:[TEOS]=1...3

19 [Ti(O-*i*Pr)₄]:[C₂H₅OH] = 0,03...0,06

[Ti(O-*i*Pr)₄]:[H₂O] = 0,1...0,3

21 [Ti(O-*i*Pr)₄]:[HNO₃] = 5...8

23 Gelificarea se realizează foarte rapid, după care gelurile se lasă la maturat timp de
1...3 săptămâni.

25 Apoi, se reduce ionul de argint Ag⁺ din azotatul de argint (AgNO₃) prin imersarea
gelului de dioxid de titan-dioxid de siliciu (TiO₂-SiO₂) în 200...600 ml soluție de tetrahidroborat
de sodiu (NaBH₄), la o temperatură de 2...10°C, după care se picură 10...30 ml soluție de
27 azotat de argint (AgNO₃) (5...10 mM), sub agitare, continuându-se agitarea încă 10...30 min,
după care amestecul se filtrează și se spală cu etanol, apoi se păstrează 20...48 h în etanol,
29 după care proba se usucă la o temperatură de 80...120°C, timp de 5...30 h, rezultând xerogel
care se tratează termic în cuptor de calcinare la o temperatură de 300...600°C.

31 Pentru compozitul de dioxid de titan modificat cu azot și nanoparticule de argint Ag/N-
TiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag, procedeul de obținere constă în prepararea a trei soluții A,
33 B și C. Soluția A constă din 10...30 ml etanol absolut, la care se adaugă, sub agitare
continuă, 5...10 ml de tetraizopropoxid de titan. Soluția B se prepară din 1...7 ml apă distilată,
35 la care se adaugă 0,05...0,24 ml acid azotic (HNO₃) concentrat. Soluția C se prepară din 1...7
ml azotat de argint AgNCb (5...10 mM), la care se adaugă, sub agitare continuă, 0...50 μl
37 dietanolamină, 10...30 μl apă distilată și 5...15 ml etanol absolut. Cele trei soluții se omo-
genizează, apoi gelul obținut se introduce într-o cutie de polietilenă închisă etanș, se lasă
39 la maturat timp de 5...14 zile, după care gelul se spală cu etanol, apoi se usucă în condiții
supracritice cu bioxid de carbon CO₂ lichid, iar aerogelul obținut se tratează termic la o
41 temperatură de 300...600°C, timp de 2...5 h.

43 Pentru obținerea ambalajelor alimentare dintr-o compoziție constituită din polipro-
pilenă ca materie primă, fiecare din cele trei compozite Au/TiO₂, Ag/TiO₂-SiO₂ și Ag/N-TiO₂
se introduce în 3...5 Kg de granule de polipropilenă, astfel încât procentul masic de compozit
45 în ambalaj să fie de 0,5...3%, după care amestecul se introduce în tanc și este supus injecției
sub formă de flacoane de 500...1000 ml.

RO 130496 B1

Procedeeul de obținere a ambalaje alimentare dintr-o compoziție constituită din suspensie celulozică ca materie primă cu un conținut de 0,05...0,2 g compozit/coala, într-o primă etapă se prepară compozitul Au/TiO₂ sau Ag/TiO₂-SiO₂ sau Ag/N-TiO₂ după care în a doua etapă se introduc într-un dozator 5...8 L apă, la care în a treia etapă se adaugă pe la partea superioară 800...1500 ml suspensie celulozică, a patra etapă constă în adăugarea a 90...120 g de compozit Au/TiO₂ sau Ag/TiO₂-SiO₂ sau Ag/N-TiO₂, ținând cont că pierderea de compozit este de 20...70%, după care în următoarea etapă se extrage, sub agitare, o cantitate de 200...700 ml suspensie celulozică cu compozit, din care în următoarele etape se prelucrează o coală, care apoi se filtrează și se usucă în etuvă.

Exemplul 1

Pentru depozitarea laptelui în condiții diferite de temperatură, se utilizează ambalaje din compoziție ce are ca materie primă polipropilenă modificată cu trei tipuri de nano-materiale: Ag/TiO₂-SiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag, Au/TiO₂ cu 0,10...0,15 mol% Au și Ag/N-TiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag, sub formă de flacoane de 500...1000 ml, în care compoziția nanomaterialului a fost de 0,5...3% în greutate. Rezultatele au indicat faptul că perioada de valabilitate a laptelui depozitat în ambalaje din compoziție ce are ca materie primă polipropilenă modificate cu trei tipuri de nanomateriale, la temperatura de 10...30°C, este prelungită cu o zi față de cea a ambalajului de referință, adică ambalaj de propilenă nemodificată; din ziua a 4 de depozitare, laptele depozitat în ambalajele modificate este considerat alterat datorită creșterii acidității. Durata de valabilitate a laptelui păstrat în condiții de refrigerare (0...10°C) în ambalajele de polipropilenă, compoziție de polipropilenă - Ag/TiO₂-SiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag și polipropilenă - Au/TiO₂ cu 0,10...0,15 mol% Au este mai mare de 36 zile, față de cea a laptelui păstrat în aceleași condiții, în ambalaj de polipropilenă Ag/N-TiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag, care este de 9 zile, datorită faptului că numărul de germeni totali și de *Enterobacteriaceae* depășește limita admisă.

Exemplul 2

Pentru depozitarea iaurtului în condiții diferite de temperatură, s-au utilizat ambalajele realizate din compoziții ce au ca materie primă polipropilenă descrise la exemplul 1. Rezultatele testelor efectuate au indicat că iaurtul depozitat la temperatura ambientală de 10...30°C, în ambalajul realizat din compoziție ce are ca materie primă polipropilenă - Ag/TiO₂-SiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag are perioada de valabilitate mai mare cu o zi decât cel depozitat în celelalte 5 ambalaje prezentate în invenție. Iaurtul depozitat în condiții de refrigerare poate fi păstrat 36 zile în ambalajele din referință și mai mult de 36 zile în ambalajele din compoziții modificate cu compozite, în condiții de siguranță alimentară.

Exemplul 3

Pentru depozitarea brânzei în condiții diferite de temperatură, s-au utilizat ambalajele din compoziții ce au ca materie primă polipropilenă descrise la exemplul 1. Rezultatele testelor efectuate au indicat că durata de valabilitate a brânzei proaspete depozitate la temperatura ambientală de 10...30°C, în ambalajele realizate din compoziție modificate cu compozite este de 1 zi, adică la fel ca pentru brânza păstrată în ambalajul referință. Durata de valabilitate a brânzei proaspete depozitată în condiții de refrigerare (0...10°C), în ambalajele din compoziții din polipropilenă modificate cu Ag/TiO₂-SiO₂ (cu 0,5...3% în greutate Ag) și Ag/N-TiO₂ (cu 0,5...3% în greutate Ag), a crescut cu 2 zile față de cea a brânzei depozitată în ambalajul de referință și în cel modificat cu Au/TiO₂ (cu 0,10...0,15 mol% Au).

Exemplul 4

Pentru depozitarea cârnii tocate în condiții diferite de temperatură, s-au utilizat ambalajele din compoziții ce au ca materia primă suspensia celulozică modificată cu cele trei tipuri de nano-materiale: Ag/TiO₂-SiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag, respectiv cu Au/TiO₂ cu 0,10...0,15 mol% Au și respectiv cu Ag/N-TiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag, la un conținut de

RO 130496 B1

1 0,05...0,2 g compozit/coală. Practic, procedeul de obținere a acestui ambalaj are următoarele
etape: se introduc într-un dozator 5...8 L apă, apoi, pe la partea superioară, se adaugă
3 800...1500 ml suspensie celulozică. În dozator, se adaugă apoi 90...120 g compozit, ținând
cont că pierderea de compozit este de 20...70%. Apoi, din dozator, se extrag, sub agitare
5 200...700 ml suspensie celulozică cu compozit, din care se face o foaie, care apoi se
filtrează și se usucă în etuvă. Rezultatele testelor efectuate au indicat faptul că durata de
7 valabilitate a cărnii tocate depozitate la refrigerare (0...10°C), în ambalaj realizat din pasta
celulozică - Ag/N-TiO₂ (cu 0,5...3% în greutate Ag), este cu 1 zi mai mare decât cea a cărnii
9 depozitate în ambalajele de referință, adică din hârtie nemodificată.

Exemplul 5

11 Pentru depozitarea pastelor făinoase în condiții diferite de temperatură, s-au utilizat
ambalajele din compoziții ce au ca materia primă suspensia celulozică descrise în exemplul
13 4. Rezultatele testelor efectuate au indicat faptul că pastele făinoase depozitate la tempe-
ratura ambientală de 10...30°C, în ambalaje realizate din compoziții ce au ca materia primă
15 suspensia celulozică - Ag/N-TiO₂, cu 0,5...3% în greutate Ag și Au/TiO₂, cu 0,10...0,15 mol%
Au, au durata de valabilitate mai mare cu o zi decât cea a pastelor făinoase păstrate în
17 celelalte tipuri de ambalaje.

Exemplul 6

19 Pentru depozitarea cremwurștilor în condiții diferite de temperatură, s-au utilizat
ambalajele din compoziții ce au ca materia primă suspensia celulozică descrise în exemplul
21 4. Rezultatele testelor efectuate au indicat faptul că durata de valabilitate a cremwurștilor
depozitați la temperatura ambientală de 10...30°C, în ambalajele realizate din compoziții
23 modificate cu materiale nanostructurate, și anume compozit mixt de dioxid de titan-dioxid de
siliciu modificat cu nanoparticule de argint în procent masic de 0,5...3% argint (Ag/TiO₂-SiO₂
25 cu 0,5...3% în greutate Ag), sau compozit de dioxid de titan modificat cu nanoparticule de
aur în procent molar de 0,1...0,15% aur (Au/TiO₂ cu 0,10...0,15 mol% Au) sau compozit de
27 dioxid de titan modificat cu azot și cu nanoparticule de argint în procent masic de 0,5...3%
argint (Ag/N-TiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag) a crescut cu o zi, adică de la șase zile la șapte
29 zile, față de cea a cremwurștilor păstrați în ambalajul de referință, adică hârtie nemodificată.
De asemenea, durata de valabilitate a cremwurștilor depozitați la refrigerare (0...10°C), în
31 ambalaj realizat din compoziții ce au ca materia primă suspensia celulozică -Ag/N-TiO₂ (cu
0,5...3% în greutate Ag) a crescut cu o zi, adică de la 14 zile la 15 zile, față de cea a
33 cremwurștilor păstrați în celelalte tipuri de ambalaje.

Exemplul 7

35 Pentru depozitarea pâinii în condiții diferite de temperatură, s-au utilizat ambalajele
din compoziții ce au ca materia primă suspensia celulozică descrise în exemplul 4.
37 Rezultatele testelor efectuate au indicat faptul că durata de valabilitate a pâinii păstrate la
temperatura ambientală de 10...30°C, în ambalajele realizate din compoziție ce are ca
39 materia primă suspensia celulozică - Ag/TiO₂-SiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag și compoziție
ce are ca materia primă suspensia celulozică - Ag/N-TiO₂ cu 0,5...3% în greutate Ag a
41 crescut cu 2 zile față de cea a pâinii păstrată în ambalajul de referință (hârtie nemodificată)
și în compoziția ce are ca materia primă suspensia celulozică - Au/TiO₂ cu 0,10...0,15 mol%
43 Au. De asemenea, durata de valabilitate a pâinii depozitate la refrigerare (0...10°C), în
ambalaj din compoziția ce are ca materia primă suspensia celulozică - Au/TiO₂ cu 0,10...0,15
45 mol% Au a crescut cu 2 zile față de cea a pâinii depozitate în ambalajul de referință (hârtie
nemodificată).

RO 130496 B1

Revendicări

1. Procedeu de obținere a unui ambalaj alimentar din materiale nano-structurate, pe bază de nanoparticule de TiO_2 modificat și polipropilenă sau celuloză, **caracterizat prin aceea că**, în prima etapă, se obține un compozit pe bază de TiO_2 modificat cu nanoparticule de Ag de forma $\text{Ag/TiO}_2\text{-SiO}_2$ cu 0,5...3% Ag sau TiO_2 modificat cu N_2 și nanoparticule de Ag de forma $\text{Ag/TiO}_2\text{-N}$ cu 0,5...3% Ag sau de TiO_2 modificat cu nanoparticule de Au de forma Au/TiO_2 cu 0,1...0,15% Au care se amestecă cu polipropilenă sau celuloză, după care amestecul este prelucrat corespunzător pentru obținerea flacoanelor alimentare sau a hârtiei alimentare. 3
2. Procedeu de obținere a unui ambalaj alimentar, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, compozitul utilizat este un compozit mixt de dioxid de titan-dioxid de siliciu modificat cu nanoparticule de argint în procent masic de 0,5...3% argint care se obține dintr-un gel de dioxid de titan-dioxid de siliciu lăsat la maturare timp de 1...3 săptămâni, după care acesta se imersează în 200...600 ml soluție de tetrahidroborat de sodiu, la o temperatură de 2...10°C, după care se picură 10...30 ml soluție de azotat de argint AgNO_3 cu o concentrație de 0,005...0,01% sub agitare, continuându-se agitarea încă 10...30 min, după care amestecul se filtrează și se spală cu etanol, apoi se păstrează 20...48 h în etanol, după care proba se usucă la o temperatură de 80...120°C, timp de 5...30 h, rezultând xerogel care se tratează termic în cuptor de calcinare la o temperatură de 300...600°C. 11
3. Procedeu de obținere a unui ambalaj alimentar, conform revendicării 2, **caracterizat prin aceea că**, gelul de dioxid de titan-dioxid de siliciu se obține prin metoda sol-gel în cataliză acidă, utilizându-se ca sursă pentru Ti, tetra-izopropoxid de titan, iar pentru Si, tetraetil-silicat, hidrolizați de apa ultrapură, în prezența acidului azotic, utilizând ca mediu de reacție etanolul absolut, rapoartele molare ale reactanților fiind tetra-izopropoxid de titan:tetraetil silicat = 1...3, tetra-izopropoxid de titan:etanol absolut = 0,03...0,06, tetra-izopropoxid de titan:apă ultrapură = 0,1...0,3 și tetra-izopropoxid de titan:acid azotic = 5...8. 13
4. Procedeu de obținere a unui ambalaj alimentar, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, compozitul utilizat este un compozit de dioxid de titan modificat cu azot și cu nanoparticule de argint în procent masic de 0,5...3% argint preparat din trei soluții, soluția A obținută din 10...30 ml etanol absolut, la care se adaugă, sub agitare continuă, 5...10 ml de tetraizopropoxid de titan, soluția B obținută din 1...7 ml apă distilată, la care se adaugă 0,05...0,24 ml acid azotic concentrat și soluția C obținută din 1...7 ml azotat de argint, la care se adaugă, sub agitare continuă, 0...50 μl dietanolamină, 10...30 μl apă distilată și 5...15 ml etanol absolut, după care soluțiile A,B și C se omogenizează, apoi gelul obținut se introduce într-o cutie de polietilenă închisă etanș, se lasă la maturat timp de 5...14 zile, după care gelul se spală cu etanol, apoi se usucă în condiții supraceutice cu bioxid de carbon CO_2 lichid, iar aerogelul obținut se tratează termic la o temperatură de 300...600°C, timp de 2...5 h. 15
5. Procedeu de obținere a unui ambalaj alimentar, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** compozitul utilizat este un compozit de dioxid de titan modificat cu nanoparticule de aur în procent molar de 0,1...0,15% Au care se obține dintr-o soluție apoasă de izopropanol 3...5%, la care se adaugă amestecul format din tetra-izopropoxid de titan și izopropanol, apoi amestecul obținut se agită timp de 1...3 h, după care, la suspensia albă obținută se adaugă acid tetracloroauric (III), apoi se agită timp de 3...6 h, după care 17

RO 130496 B1

1 solventul se elimină prin distilare, iar tetra-izopropoxidul de titan se calcinează la
400...600°C, timp de 20...30 h, rapoartele molare ale reactanților fiind: apa: tetra-izopropoxid
3 de titan = 3...6 și tetra-izopropoxid de titan: acid tetra-cloroauric = 150...170.

5 6. Procedeu de obținere a flacoanelor de polipropilenă și compozit pe bază de oxid
de titan modificat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, compozitul se adaugă
astfel încât procentul masic de compozit în materialul pentru ambalaj să fie de 0,5...3%.

7 7. Procedeu de obținere a hârtiei alimentare din celuloză și compozit pe bază de oxid
9 de titan modificat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, compozitul se adaugă
astfel încât ambalajul să aibă un conținut de 0,05...0,2 g compozit/coală de hârtie.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 371/2022