



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00055**

(22) Data de depozit: **20.01.2014**

(41) Data publicării cererii:  
**30.10.2015** BOPI nr. **10/2015**

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA POLITEHNICA  
BUCHARESTI, FACULTATEA DE CHIMIE  
APLICATĂ ȘI ȘTIINȚA MATERIALELOR,  
STR. GH. POLIZU NR.1-7, SECTOR 1,  
BUCHARESTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• ENACHE ANDREEA IOANA, STR. BÂRCĂ  
NR. 26, BL. M105, AP. 4, SECTOR 5,  
BUCHARESTI, B, RO;  
• BONTOŞ MARIUS DANIEL,  
STR. DULIU ZAMFIRESCU NR. 8, BL. 15,  
SC. C, AP. 49, TÂRGOVIŞTE, DB, RO

### (54) PROCEDEU PENTRU IDENTIFICAREA UNOR INTERACȚII DINTRE BĂUTURILE ALCOOLICE ȘI MATERIALELE DE AMBALARE DIN POLIETILENTEREFTALAT (PET)

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de analiză pentru identificarea unor interacțiuni dintre materialele de ambalare din polietileneftalat și băuturi alcoolice cu o concentrație de minimum 30% volum alcool conținute. Metoda conform inventiei constă în compararea ariilor picurilor, rezultate în urma analizelor de cromatografie lichidă de înaltă performanță, efectuate pe o probă de băutură alcoolică prelevată dintr-o sticlă din polietileneftalat,

o a doua probă prelevată dintr-un vas de sticlă care conține decupaje de ambalaj PET, cu o a treia probă, de referință, datele fiind înregistrate și prelucrate cu ajutorul unui software corespunzător.

Revendicări: 3  
Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



24

|  |
|--|
| OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCĂ |
| Cerere de brevet de inventie european    |
| Nr. a 2014 000 55                        |
| Data depozit 20.01.2015                  |

## DESCRIEREA INVENTIEI

Invenția se referă la un procedeu de analiză pentru identificarea unor interacții dintre materialele de ambalare din polietilenă tereftalat **PET** și băuturile alcoolice cu o concentrație de cel puțin 30% volum alcool, conținute în aceste ambalaje.

Este cunoscută o metodă de analiză care permite evaluarea potențialului de migrare al compușilor genotoxici în apa minerală stocată în polietilenă tereftalat **PET** comparativ cu apa minerală stocată în sticlă, respectiv probele sunt analizate pentru identificarea ftalatului de dietil hexil **DEHP** și ftalatului de dibutil **DBP**, folosind tehnica microextracției fazei solide **SPME**, cuplată cu gaz-cromatografia/spectrometria de masă **GC/MS**, în timp ce pentru identificarea acetaldehidei este folosită doar gaz-cromatografia/spectrometria de masă **GC/MS**. Această metodă prezintă dezavantajul că este limitată doar la identificarea anumitor aditivi/substanțe chimice și este costisitoare [1].

Sunt cunoscute și alte metode analitice pentru determinarea nivelurilor specifice de migrare din polietilenă tereftalat a antranil amidei efectuată prin cromatografie de înaltă performanță cu fază inversă **RP-HPLC** cuplată cu un detector de fluorescență sau a altor monomeri și oligomeri folosind cromatografia lichidă de înaltă performanță cuplată cu spectrometria de masă **HPLC/MS**. Dezavantajul acestor metode este reprezentat de faptul că au aplicabilitate limitată [2,3].

Este cunoscută și o metodă pentru normalizarea ariilor picurilor, aceasta fiind o aproximare utilizată pentru eliminarea incertitudinilor asociate simplei injectări. Conform acestei metode, aria tuturor picurilor complet eluate este calculată, iar concentrația analitică este identificată ca raport al ariei unui pic la aria totală a tuturor picurilor [4].

Din literatura de specialitate investigată nu s-a relevat până în prezent existența unui procedeu facil care să se centreze pe simpla identificare a faptului că există sau nu procese de migrare/levigare a aditivilor/ substanțelor chimice din ambalaj în băutura conținută și care să permită cuantificarea compușilor de migrare prin compararea ariilor picurilor ulterior aplicării unei proceduri de normalizare menite să eliminate erorile experimentale.

Problema pe care o rezolvă invenția este aceea că permite identificarea unor interacții dintre materialele de ambalare din polietilenă tereftalat **PET** și băuturile alcoolice conținute, având o concentrație de cel puțin 30% volum alcool, prin aplicarea unui procedeu ce constă în compararea ariilor picurilor rezultate în urma analizelor **HPLC**. De asemenea, este propusă o procedură de normalizare a picurilor, realizată inițial pe etanol, considerat ca substanță conținută în mod standard în băuturile alcoolice, care constă în calcularea unui factor de normalizare urmată de calcularea ariilor echivalente.

Metoda conform invenției elimină dezavantajele menționate mai sus prin aceea că permite cuantificarea facilă a interacțiilor dintre materialele de ambalare din **PET** și băuturile conținute prin introducerea directă a analitului (alcool) în valva de injecție, eluentul folosit fiind apa distilată; datele rezultate sunt achiziționate de un sistem computerizat și folosite ulterior pentru calcularea ariilor picurilor, a factorului de normalizare și pentru compararea rezultatelor în vederea identificării compușilor de levigare. Așadar metoda prezentată mai sus poate furniza informații preliminare valoroase despre procesele de migrație, iar dacă este utilizată în combinație cu standardele pentru aditivilii cunoscuți poate fi folosită, de asemenea, pentru speciația și identificarea cantitativă a compușilor levigați.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- procedeul furnizează informații preliminare valoroase despre procesele de levigare;
- procedeul, utilizat în combinație cu standardele pentru aditivilii cunoscuți poate fi folosit și pentru speciația și identificarea cantitativă a compușilor levigați;

*Rogato*  
*Bonfire*

- este un procedeu de testare rapid ce permite identificarea facilă a eventualelor interacții dintre conținutul alcoolic și materialul de ambalare din polietilenă tereftalat PET;
- este un procedeu economic, eluentul folosit fiind apă distilată;
- permite diminuarea erorilor experimentale prin aplicarea procedeului de normalizare a ariilor picurilor;

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură și cu **fig. 1...3**, care reprezintă:

- **fig. 1**, schema bloc de analiză asociată metodei, compusă din: valvă de injecție (1), echipamentul HPLC (2), detector UV/VIS (3), convertor analog digital CAD (4), înregistrator de date (5), computer COM (6);

- **fig. 2**, cromatograma semnalului de răspuns și variația lui în timp în funcție de substanțele adsorbite cu ilustrarea chromatografică a picului de etanol 1 și a rezultantei compușilor levigați 2;

- **fig. 3**, suprapunerea chromatogramelor corespunzătoare celor trei probe analizate, respectiv suprapunerea picurilor de etanol 3, 4, 5 și suprapunerea rezultantelor compușilor levigați 6, 7, 8, corespunzătoare testelor derulate pe cele trei probe supuse analizei ( $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ).

#### Legendă:

$S_1$  – prima probă de alcool, prelevată din recipientul de polietilenă tereftalat - ambalaj original;

$S_2$  – a doua probă de alcool, prelevată dintr-un vas din sticlă cu dop rodat din sticlă conținând bucăți de polietilenă tereftalat de dimensiuni cunoscute, rezultate din decuparea ambalajului original;

$S_3$  – a treia probă de alcool, prelevată din balonul cotat de sticlă în care alcoolul este transferat și păstrat ca probă de referință;

1 – picul corespunzător etanolului;

2 – rezultanta compușilor levigați;

3, 4, 5 – suprapunerea picurilor de etanol corespunzătoare celor trei experimente derulate pe cele trei probe supuse analizei (alcoolul din sticla de PET – ambalaj original –  $S_1$ , alcoolul transferat într-un recipient din sticlă în care au fost imersate bucățile de PET rezultate din decuparea altui ambalaj original –  $S_2$ , și alcoolul transferat într-un balon cotat de sticlă, păstrat ca probă de referință,  $S_3$ );

6, 7, 8 – suprapunerea rezultantelor compușilor levigați corespunzătoare celor trei experimente efectuate pe probele  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ .

Procedeul conform invenției este următorul, **fig. 1**, proba de analizat, respectiv alcoolul este introdus în volum mic în fluxul fazei mobile prin valva de injecție (1), ajunge în coloană unde trecerea este încetinită datorită interacțiilor ce au loc; pompa din cadrul instalației HPLC (2) are rolul de a împinge fază mobilă din coloană către detectorul UV/VIS (3) care lucrează la lungimi de undă cuprinse între 100-400 nm și care indică timpurile de retenție, generând un semnal analog care ulterior este convertit în semnal digital cu ajutorul unui convertor analog digital CAD (4). Valorile obținute în urma conversiei sunt stocate într-un înregistrator de date (5) și transmise mai departe în computer COM (6) unde datele sunt prelucrate cu ajutorul software-ului aferent, rezultând chromatogramele corespunzătoare celor trei experimente derulate pe cele trei probe supuse analizei ( $S_1$ ,  $S_2$  și  $S_3$ ).

Analizele sunt efectuate folosind trei probe de alcool cu o concentrație de minim 30% volum alcool, ce au fost lăsate timp de câteva luni la aceeași temperatură (primul eșantion,  $S_1$ , este prelevat din recipientul de polietilenă tereftalat - ambalajul original, a doua probă a este

*Bautu*  
*F. Bautu*

prelevată din balonul cotat din sticlă conținând bucăți de polietilenă tereftalat rezultate din decuparea ambalajui PET, S<sub>2</sub>, în timp ce a treia, S<sub>3</sub>, este prelevată dintr-un balon cotat din sticlă în care alcoolul este transferat și păstrat ca probă de referință.

Ideea principală este aceea de a observa dacă pe parcursul depozitării, alcool păstrat în recipientul original din PET și alcoolul păstrat în balonul cotat conținând bucăți de polietilenă tereftalat au extras sau nu aditivi/substanțe din materialul de ambalare. Există posibilitatea ca alcoolul să nu extragă aditivi/substanțe din materialul de ambalare, caz în care înălțimile/ariile picurilor din chromatogramele rezultate în urma testării celor trei probe ar trebui să fie identice și să se suprapună. Există însă și posibilitatea ca alcoolul să extragă aditivi/ substanțe chimice, caz în care, înălțimile/ariile picurilor ar trebui să difere, fapt vizibil prin suprapunerea chromatogramelor aferente celor trei probe testate (fig.3). Astfel, picul cu aria/înălțimea cea mai mare corespunde probei S<sub>1</sub>, prelevată din ambalajul original, în timp ce picul cu aria/înălțimea cea mai mică corespunde probei S<sub>3</sub>, probă de referință, deoarece aceasta conține numai aditivi/substanțele extrase inițial, înainte ca alcoolul să fie transferat în recipientul din sticlă. Testele sunt replicate de trei ori pentru fiecare eșantion supus analizei utilizând chromatografia lichidă de înaltă performanță HPLC.

Calcularea ariilor picurilor se realizează în mod automat cu ajutorul software-ului aferent. Datorită erorilor experimentale inerente, există însă mici diferențe între ariile/înălțimile picurilor corespunzătoare etanolului, 1, când, teoretic, ele ar trebui să fie la fel, deoarece concentrația alcoolului este identică în toate probele supuse analizei. De aceea este propus un procedeu de normalizare a ariilor picurilor. Astfel, procedura de normalizare este realizată inițial pe etanol și constă în calcularea unui factor de normalizare aplicând formula:  $f_{i,1} = A_{i,1}/A_{2,1}$ , unde  $i$  reprezintă numărul probei,  $f_{i,1}$  este factorul de normalizare al S<sub>i</sub> aflat în corelație cu S<sub>3</sub> și  $A_{i,1}$  reprezintă aria primului pic corespunzător probei (S<sub>i</sub>), în timp ce  $A_{2,1}$  este aria primului pic corespunzător probei S<sub>3</sub>.

După calcularea factorului de normalizare se poate calcula aria echivalentă folosind formula:  $A_{i,2,C} = A_{i,2}/f_{i,1}$ , unde  $A_{i,2}$  este aria celui de-al doilea pic ce corespunde probei S<sub>1</sub> sau S<sub>2</sub>, iar  $f_{i,1}$  este factorul de normalizare al S<sub>i</sub>, în corelație cu proba S<sub>3</sub>.

Conform suprapunerii chromatogramelor obținute în urma analizei HPLC, referitor la cel de-al doilea pic 6, 7, 8, cel al rezultantei compușilor levigați, aria celui mai înalt pic, după aplicarea procedurii de normalizare, corespunde probei prelevate din băutura alcoolică păstrată în ambalajul original, în timp ce picul cu aria/înălțimea cea mai mică corespunde probei prelevate din recipientul cu probă de referință; proba prelevată din recipientul de sticlă cu fragmente de PET imersate situându-se între cele două. Diferențele dintre ariile probelor S<sub>1</sub> și S<sub>3</sub> (corespunzătoare picurilor 6 și 8) sunt notabile și nu pot fi explicate prin prisma erorilor experimentale, cu atât mai mult cu cât valorile experimentale obținute au fost supuse procedurii de normalizare, confirmând astăzi migrarea/levigarea unor aditivi/substanțe din polietilena tereftalt PET în mixtura apă-alcool.

Prin urmare, metoda propusă a demonstrat că picurile rezultate din analiza HPLC nu se suprapun și că există o diferență semnificativă între ariile acestora, în special în favoarea conținutului stocat în PET confirmând existența unor procese de levigare/migrare din materialul de ambalare în băutura alcoolică conținută.

## Revendicări

1. Procedeul pentru identificarea proceselor de levigare/migrare a aditivilor/substanțelor din materialele de ambalare fabricate din polietilenă tereftalat PET în băuturile alcoolice conținute, **caracterizată prin aceea că**, se realizează o comparare a ariilor picurilor rezultate în urma analizelor HPLC efectuate pe o probă de băutură alcoolică,  $S_1$ , prelevată dintr-o sticlă din polietilenă tereftalat, o a doua probă,  $S_2$ , prelevată dintr-un vas de sticlă cu dop rodat ce conține bucăți de polietilenă tereftalat rezultate din decuparea ambalajului din PET, cu o a treia probă,  $S_3$ , probă de referință (în care alcoolul a fost transferat într-un balon cotat din sticlă) și este propusă o procedură de normalizare a picurilor (realizată inițial pe etanol, considerat substanță conținută în mod standard în băuturile alcoolice) care constă în calcularea unui factor de normalizare aplicând formula:  $f_{i,1} = A_{i,1}/A_{2,1}$ , unde  $i$  reprezintă numărul probei,  $f_{i,1}$  este factorul de normalizare al  $S_i$  aflat în corelație cu  $S_3$  și  $A_{i,1}$  reprezintă aria primului pic corespunzător probei ( $S_i$ ), în timp ce  $A_{2,1}$  este aria primului pic corespunzător probei  $S_3$ , urmată de calcularea ariilor echivalente, folosind formula:  $A_{i,2} = A_{i,1}/f_{i,1}$ , unde  $A_{i,2}$  este aria celui de-al doilea pic ce corespunde probei  $S_1$  sau  $S_2$ , iar  $f_{i,1}$  este factorul de normalizare al  $S_i$ , în corelație cu proba  $S_3$ .
2. Procedeul, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, în urma suprapunerii cromatogramelor obținute în urma analizei HPLC, referitor la cel de-al doilea pic (6, 7, 8), cel al rezultantei compușilor levigați, aria celui mai înalt pic, după aplicarea procedurii de normalizare, corespunde probei prelevate din băutura alcoolică păstrată în ambalajul original, în timp ce picul cu aria/înălțimea cea mai mică corespunde probei prelevate din recipientul cu probă de referință; probă prelevată din recipientul de sticlă cu fragmente de PET imersate situându-se între cele două, iar diferențele dintre ariile probelor  $S_1$  și  $S_3$ , (corespunzătoare picurilor 6 și 8) sunt notabile, confirmând aşadar migrarea/levigarea unor aditivi/substanțe din polietilena tereftalt PET în mixtura apă-alcool.
3. Procedeul, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, permite pentru prima dată identificarea facilă a interacțiilor dintre ambalajele din PET și conținutul alcoolic, diminuarea și eliminarea erorilor experimentale, conducând la îmbunătățirea acurateței și precizia în cazul identificării picurilor sau compușilor care au migrat din PET în băuturile alcoolice.

Bontu  
Bontu

2014 00055 - 20  
20-01-2014  
2

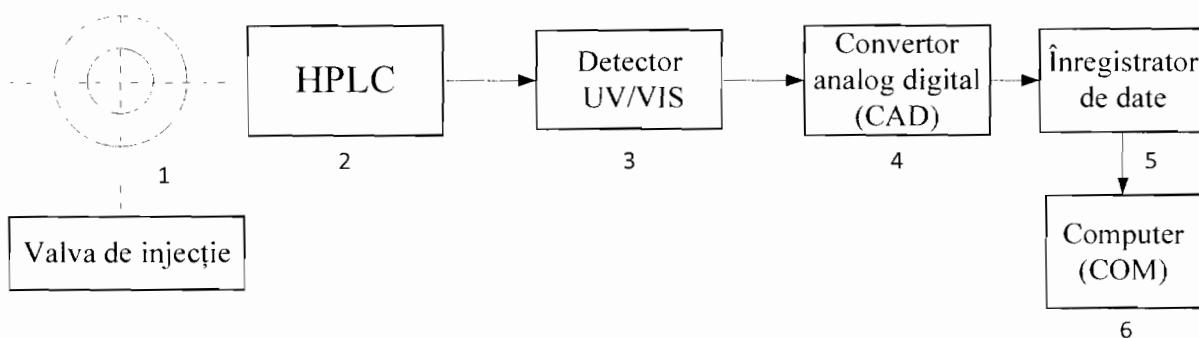


Fig. 1

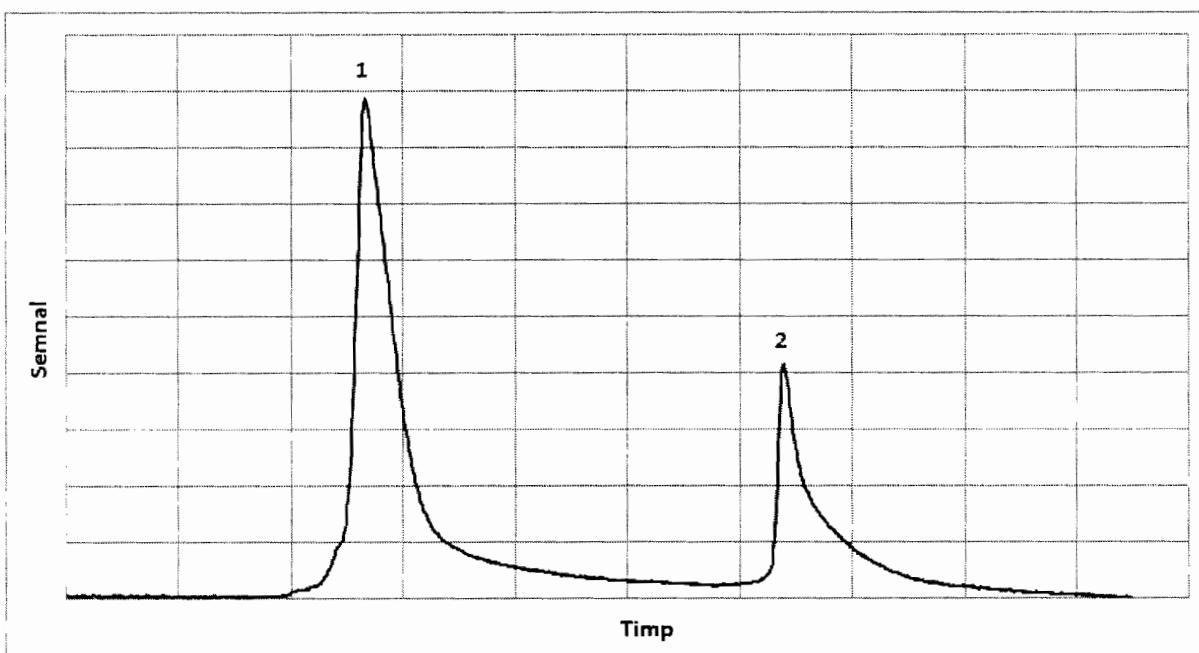


Fig. 2

Boris  
Bogdan

2014 00055--  
a  
20-01-2014

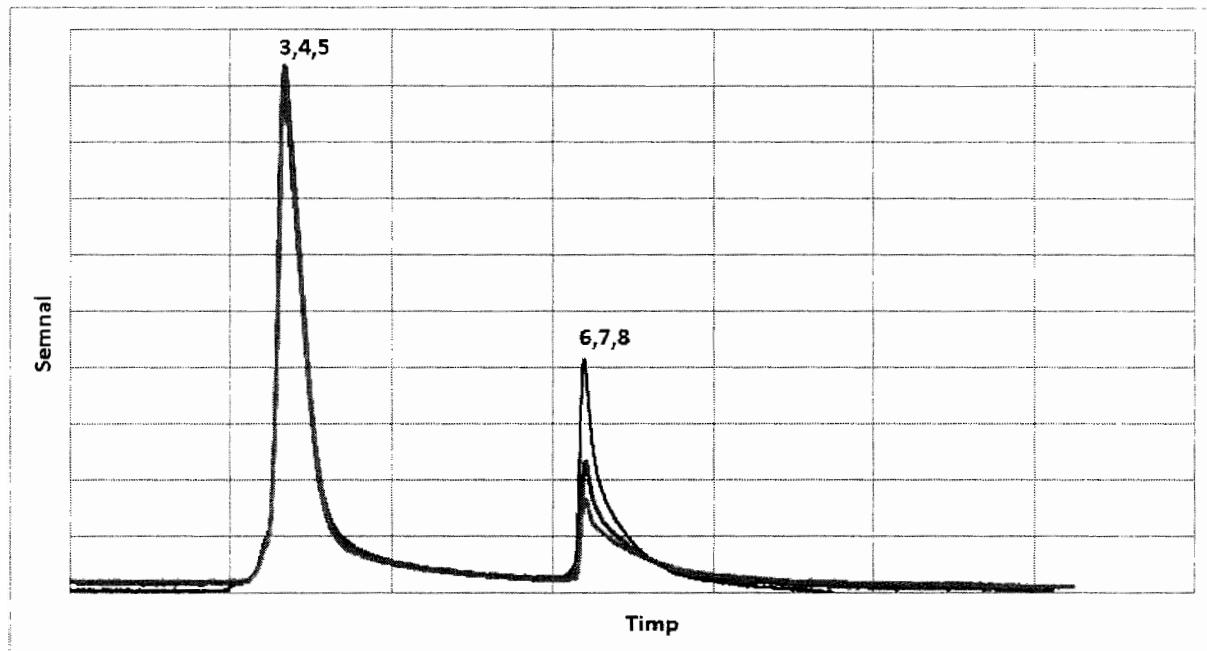


Fig. 3

Bento  
Rufus