



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 01032**

(22) Data de depozit: **21/12/2016**

(41) Data publicării cererii:
29/06/2018 BOPI nr. **6/2018**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CERCETĂRI PRODUSE
AUXILIARE ORGANICE S.A.,**
STR. CARPAȚI NR. 8, MEDIAȘ, SB, RO

(72) Inventatori:
• **RĂPĂ MARIA, ALEEA GORNEȘTI NR.3,**
BL.52, SC.1, AP.2, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **VASILE CORNELIA, STR.PANTELIMON**
NR.29, BL.308, SC.A, ET.3, AP.12, IAȘI, IS,
RO;
• **GROSU ELENA, STR. ALMAȘU MARE**
NR. 13, BL. 57, SC. 2, ET. 2, AP. 24,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• **TRIFOI ANCUȚA ROXANA,**
BD.INDEPENDENȚEI NR.71, SC.A, AP.5,
BISTRIȚA, BN, RO;
• **DARIE-NIȚĂ RALUCA NICOLETA,**
STR. VASILE LUPU NR. 112, BL. C2, SC. B,
ET. 3, AP. 3, IAȘI, IS, RO;
• **BUTNARU ELENA, BD. NICOLAE IORGA**
NR. 43A, BL. X1, ET. 3, AP. 15, IAȘI, IS, RO;

• **DUMITRU RALUCA PETRONELA,**
STR. PROF. PAUL NR. 11, BL. 39/I, SC. B,
AP. 2, IAȘI, IS, RO;
• **SIVERTSVIK MORTEN, MADLATUA 3B,**
HAFRSFJORD, NO;
• **ROSNES JAN THOMAS, KARMOYVEIEN**
31, STAVANGER, NO;
• **MITELUȚ AMALIA-CARMEN,**
ȘOS.PANTELIMON NR.258, BL.47, SC.D,
ET.6, AP.239, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **POPA ELISABETA ELENA,**
ȘOS. VERGULUI NR. 19, BL. H4, SC. 1,
ET. 3, AP. 13, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **POPA MONA ELENA, ȘOS. VERGULUI**
NR. 19, BL. H4, SC. 1, ET. 3, AP. 13,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• **MUNTEANU BOGDĂNEL SILVESTRU,**
STR. GRĂDINARI NR. 15, BL. B1-2, SC. A,
ET. 3, AP. 1, IAȘI, IS, RO;
• **MOLDOVAN LAURENȚIU,**
STR.DRUMUL TABEREI NR. 82, BL.C,
SC. E, AP. 265, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **BIOCOMPOZITE ACTIVE ȘI DEGRADABILE, PE BAZĂ DE
PLA, PENTRU AMBALAJE ALIMENTARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la biocompozite polimerice și la un procedeu pentru obținerea acestora, utilizate pentru realizarea unor ambalaje alimentare antimicrobiene rigide sau flexibile. Biocompozitele conform invenției sunt constituite dintr-un amestec format din 76...79,2% acid polilactic, plastifianți, într-un raport masic acid polilactic: plastifianți de 80:20, 5,79...11,88% chitosan modificat prin încapsularea uleiului de măceșe, 1% vitamina E, până la 3% aditivi cu efect de îmbunătățire a prelucrabilității, a activității antimicrobiene și a

proprietăților de barieră. Procedeu conform invenției constă în amestecarea în topitură, la temperatura de 170°C, timp de 6 min, cu o viteză de 60 rot/min, a unui amestec constituit dintr-o matrice polimerică de tip acid polilactic, chitosan cu masă moleculară medie, modificat, și aditivi cu caracter antimicrobian/ antioxidant.

Revendicări: 5
Figuri: 11

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 invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIEREA INVENȚIEI

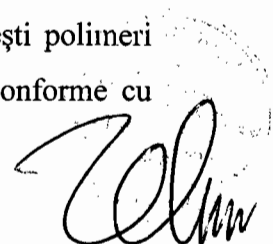
BIOCOMPOZITE ACTIVE ȘI DEGRADABILE PE BAZĂ DE PLA PENTRU AMBALAJE ALIMENTARE

În prezent, piața ambalajelor alimentare este într-o continuă creștere în scopul de a satisface cerințele populației mondiale. Numeroase eforturi se fac pentru dezvoltarea de ambalaje specifice care să prezinte, concomitent, proprietăți mecanice, termice, optice și de barieră corespunzătoare pentru asigurarea integrală a calității produsului alimentar [1]. În același timp, materialele utilizate pentru ambalarea alimentelor trebuie să aibă proprietăți antibacteriene.

În ultimii ani au fost dezvoltate sisteme "active" de ambalare a alimentelor proaspete (de exemplu: carne, pește, brânzeturi, fructe sau legume), pe bază de materiale polimerice în care au fost încorporați aditivi cu proprietăți antimicrobiene și/sau antioxidante. Aceste materiale sunt folosite pentru obținerea ambalajelor rigide sau flexibile, care asigură prelungirea conservării produselor alimentare depozitate la temperatura ambiantă sau în frigider. Agenții antimicrobieni adăugați la materialele de ambalare sunt, de exemplu: nisin, chitosan, uleiuri din plante esențiale (rozmarin (*Rosmarinus officinalis*), oregano (*Origanum vulgare*), salvia (*Salvia officinalis*), etc.) [2]. Acțiunea antimicrobiană a acestor agenți este atribuită unor clase de compuși care constituie fracțiunea volatilă, cum ar fi: hidrocarburile terpenă, terpenă oxigenate, aldehide, cetone și esteri, acidul carnosic, carnosol, acid rozmarinic, sau alții, ca: eugenol, carvacrol, timol (conținut în oregano). Agenții antimicrobieni pot fi adăugați fie direct, într-un săculeț pus în ambalaj, fie prin încorporarea în compoziția materialului de ambalare a produsului, fie prin tehnica de acoperire pe suprafața ambalajelor sau prin utilizarea polimerilor antimicrobieni care prezintă proprietăți peliculogene [3, 4]. Substanța activă încorporată în ambalaj prin oricare tehnică, în contact cu produsele alimentare, fie solide sau lichide, se eliberează încet, și inhibă fenomenele de degradare microbiologice sau oxidative, responsabile pentru inacceptabilitatea produsului alimentar conservat și ambalat.

De asemenea, a crescut conștientizarea consumatorilor privind protecția mediului înconjurător și cererea pentru ambalaje alimentare realizate cu materiale reciclabile și, eventual, biodegradabile. În ceea ce privește aditivii cu acțiune antimicrobiană și/sau antioxidantă există o cerere tot mai mare ca aceștia să fie cât mai "naturali" pe cât posibil, pentru a se evita riscul de intoxicații sau reacții alergice.

Cele mai multe materiale pentru ambalarea produselor alimentare sunt obținute din polimeri convenționali, cum ar fi: polietilena, polietilentereftalat, polipropilena, polistiren. Acești polimeri sunt candidați ideali pentru ambalarea alimentelor în condiții de siguranță și sunt conforme cu



reglementările naționale și internaționale. În ciuda acestor avantaje, materialele de ambalare convenționale reprezintă o problemă uriașă tocmai din cauza persistenței îndelungate în mediul înconjurător și a lipsei de biodegradabilitate. În plus, se știe că resursele petrochimice sunt epuizabile. În acest context, cercetările privind materialele prietenoase mediului înconjurător au luat amploare în ultima perioadă.

Acidul polilactic (PLA) a primit în ultimile decenii o atenție deosebită ca fiind unul dintre cele mai atractive materiale de ambalare datorită biodegradabilității sale, lipsei ecotoxicității și biocompatibilității [5]. PLA este un biopolimer cu structura redată în Figura 1, este obținut pe cale chimică din resurse regenerabile, în special din zahăr și amidon sau celuloză, necesită o cantitate redusă de energie pentru producerea sa față de resursele petroliere; în cursul degradării se formează o cantitate mică de CO₂, utilizarea sa conducând la reducerea efectului de seră din atmosferă.

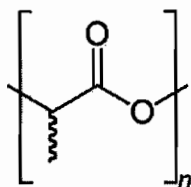


Figura 1. Structura chimică a acidului polilactic

În mod curent, PLA este comercializat de companii, precum Cargill și Dow Chemicals. Caracteristicile sale de bună transparență, modul de elasticitate ridicat și rigiditate la temperatura camerei îl recomandă ca material de ambalare a alimentelor cu durată scurtă de utilizare [6]. PLA oferă proprietăți de barieră comparabile cu cele oferite de PET. PLA este potențial degradabil în sol, compost sau în corpul uman prin hidroliză. În urma acestui proces degradativ, după 40-60 de zile la 50–60 °C, PLA este hidrolizat în molecule mici (oligomeri, dimeri, monomeri). Acești compuși sunt apoi degradați în CO₂ și H₂O de către microorganismele din compost sau din sol. [7, 8]. Acidul lactic ca produs de degradare al PLA este cunoscut ca un component normal al metabolismului în corpul uman care este transformat în dioxid de carbon și apă, în ciclul acidului acetic [9, 10].

Din aceste considerente, materialele de ambalare pe bază de PLA sunt considerate ca materiale sigure atât din punct de vedere alimentar cât și pentru protecția mediului înconjurător [11].

Cu toate acestea, datorită permeabilității scăzute la vaporii de apă și oxigen, a proprietăților mecanice și termice reduse, a fragilității și temperaturii de deformare la cald, precum și a prețului de cost ridicat, PLA-ul prezintă limitări pentru utilizarea în domeniul ambalajelor alimentare.

Pentru eliminarea deficiențelor PLA-ului, se recomandă îmbunătățirea proprietăților PLA prin modificarea acestuia cu plastifianți, amestecarea cu alți polimeri, cum ar fi poli (butilen-adipat-co-tereftalat) PBAT [12, 13], poli (hidroxibutirat) [14, 15] etc., copolimerizarea și încorporarea

umpluturilor [16]. Dintre plastifianții care au fost intens studiați pentru modificarea proprietăților PLA se enumeră: poli (etilen glicol) (PEG), citrați, glicerol triacetat, monoesteri ai glucozei, esterii ai acizilor grași, lactida și oligomeri ai lactidei, etc. [17-19]. Alegerea plastifianților pentru îmbunătățirea flexibilității biopolimerilor este limitată de cerințele tehnice și legislative (Directiva 2002-72-CE) privind realizarea ambalajelor produselor alimentare. Prin utilizarea plastifianților se obține o îmbunătățire semnificativă a alungirii la rupere, în detrimentul rezistenței la tracțiune, în plus, există posibilitatea de migrare în timp din matricea de PLA.

Chitosanul este cea de-a doua polizaharidă cel mai des răspândită în natură, după celuloză; se obține prin deacetilarea alcalină a chitinei. Datorită activității sale antimicrobiene, non-toxicității și biodegradabilității prezintă un potențial mare pentru utilizarea ca material de ambalare. Chitosanul se comercializează sub formă de sorturi cu greutatea moleculară medii și grade de deacetilare diferite. Structura chitosanului și chitinei sunt prezentate în Figura 2, unde p și q sunt fracțiile monomerilor glucozamină și N-acetil glucozamină, și sunt cuprinse între 0 și 1. Suma $p + q = 1$. Pentru chitină, $q \rightarrow 1$ și molecula este aproape complet acetilată. În cazul chitosanului, $q < 0,5$.

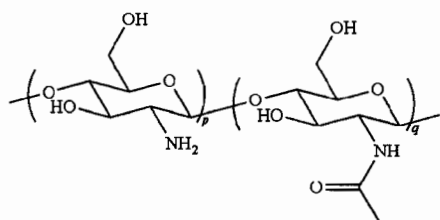


Figura 2. Structura chimică a chitosanului și chitinei

Chitosanul este utilizat pe scară largă pentru obținerea de filme antimicrobiene pentru acoperiri comestibile, pentru reducerea transmisiei la vapori de apă și oxigen, pentru diminuarea vitezei de respirație și creșterea duratei de depozitare a fructelor [20]. În mai multe studii s-au raportat acoperiri ale foliilor de polietilentereftalat (PET) cu chitosan (PET), ca potențial material de ambalare activă pentru protejarea cărnii împotriva *Salmonella enterica*, *Campylobacter spp.*, *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes* și *Candida albicans* [21] sau polietilena de joasă densitate (LDPE) [22] pentru a mări durata de păstrare a cărnii de pasăre. Caracterul antimicrobian al chitosanului se datorează, în principal, grupărilor sale amino încărcate pozitiv care interacționează cu membranele celulare microbiene încărcate negativ [23].

Se cunoaște din brevetul **WO 2015026313 A1** [24] o structură laminată metalizată pentru realizarea ambalajelor alimentare rigide, formată din două straturi de material plastic termoformabil - polietilentereftalat sau polietilena sau polistiren rezistent la impact și două straturi metalizate de vapori de staniu, respectiv vapori de aluminiu depuse pe fiecare strat din materialul termoplastico termoformabil și o cavitate încastrată care este în contact cu suprafața alimentelor.

Ambalajul respectiv nu rezolvă problema materialelor plastice nebiodegradabile.

Se cunoaște din brevetul **WO 2004056214 A2** [25] o metodă de preparare a unor materiale de ambalare bioactive constituite din polimeri sintetici cât și din resurse naturale care sunt acoperite cu un strat polimeric conținând conservanți sub formă de soluții sau dispersii în apă sau în solvenți organici și amestecuri ale acestora sau sub formă de lacuri.

Se cunoaște din brevetul **US2016325911 A1** [26] o compoziție antimicrobiană pentru ambalarea produselor alimentare constituită din: salicilaldehidă; ii) carvacrol, timol sau un amestec al acestora; iar în unele variante iii) alte componente și excipienți lipsite de orice activitate antimicrobiană destinată pentru acoperirea activă a ambalajului alimentar.

Se cunoaște din brevetul **EP 1657181 B1** [27] obținerea unui ambalaj antimicrobian prin acoperirea unui substrat din nitroceluloză, acrilati și compuși vinilici cu uleiuri esențiale din plante care contin agenți antibacterieni, antifungici și antioxidanți dizolvați sau dispersați într-un procent de 0,1% până la 10 % în greutate din cantitatea finală de lichid activ.

Se cunoaște, de asemenea, din brevetul **WO 2010057658 A9** [28] o metodă pentru obținerea unui ambalaj antimicrobian sub formă de film, pe bază de polimeri termoplastici (LDPE, PLA sau PCL) care încorporează substanțe cu activitate antimicrobiană care cuprinde etape de amestecare a unui polimer termoplastic caracterizat de un punct de topire mai mic sau egal cu 160 °C, la o temperatură mai mică sau egală cu 160 °C cu o substanță antimicrobiană de tip: lizozom, timol sau extract de lămâie supusă amestecului obținut prin compresie la aceeași temperatură ca cea indicată mai sus.

Aceste amestecuri polimerice destinate ambalajelor antimicrobiene prezintă dezavantajul că se obțin la nivel de laborator cu ajutorul solvenților organici, iar extractele naturale și compoundurile biocide sunt volatile la temperatura de lucru.

Se cunoaște din brevetul **US 8828516 B2** [29] o metodă pentru obținerea unui ambalaj alimentar activ sub forma unui absorbant neșesut integrat într-un polimer biodegradabil (de preferat din fibre de acid polilactic) din care se eliberează ioni de argint.

Dezavantajul utilizării acestui tip de ambalaj constă în existența riscurilor de sănătate asociate cu folosirea nanoparticulelor de argint, afectarea culorii, gustului sau mirosului produsului alimentar de ioni de argint, și, de asemenea, disponibilitatea cantităților mari de metale necesare pentru a obține un efect antibacterian (1-5 % în greutate).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea de biocompozite active și degradabile pe bază de acid polilactic, chitosan modificat cu ulei de măceșe și /sau nanoargile, bioplastifianți și aditivi cu activitate antimicrobiană și antioxidantă prin amestecarea în topitură, pe utilaje asemănătoare celor folosite la procesarea polimerilor convenționali, care prezintă următoarele caracteristici:

- materiile prime (acidul polilactic, chitosan, ulei de măceșe presat la rece, plastifiantii) utilizate sunt obținute din resurse regenerabile, care nu pun în pericol protecția mediului înconjurător și securitatea consumatorilor;
- metoda de obținere a amestecurilor polimerice în topitură este relativ simplă, fără consum de solvenți;
- chitosanul el însuși component bioactiv antibacterian a fost modificat prin încapsularea în compoziție a două componente bioactive, și anume: uleiul de măceșe rezultat din presarea la rece a semințelor și nanoargila de tip C30B, toate componentele acționând sinergetic pentru crearea unui ambalaj bioactiv pentru alimente;
- prin reglarea conținutului de plastifiant din receptură se pot obține ambalaje alimentare rigide cât și flexibile;
- componenții activi nu migrează din receptura ambalajului către produsul alimentar ambalat;
- se utilizează cantități mici de agenți antimicrobieni/agenți antioxidanți pentru reducerea numărului de microorganisme de pe suprafața ambalajului alimentar și implicit și de pe produsul alimentar ambalat, cu consecințe asupra creșterii duratei de valabilitate a produsului ambalat și a stării de sănătate și securitate a consumatorului.

Compoziția polimerică pe bază de acid polilactic și chitosan modificat pentru obținerea compozitelor polimerice bioactive, conform invenției, înlătură dezavantajele produselor cunoscute, prin aceea că sunt constituite dintr-un amestec format din: PLA tip INGENEO 2003D 76-79,2 %, LAPOL 108 sub formă de masterbatch 7,64-19,6 %, PEG BioULTRA 4000 5,79-11,88 %, chitosan cu masă moleculară medie, modificat cu ulei de măceșe presat la rece și/sau nanoargilă 0-3%, vitamina E 1%, aditiv BYP P-4101 0,5-3% și HPS 0-2%, procentele fiind exprimate în procente în greutate.

Procedul de obținere a compozitelor polimerice active, **conform invenției, constă în aceea că**, prelucrarea amestecului polimeric se bazează pe aducerea materialelor prime în stare topită pe un Plastograf Brabender, prevăzut cu o cameră de amestecare de 50 cm³, la o temperatură de 170 ± 5 °C, timp de amestecare 6 min., și o viteză a șnecurilor de 60 rotații pe minut. PLA este foarte higroscopic și va reține umezeala din aer, ceea ce va conduce la degradarea lanțurilor macromoleculare, reducerea vâscozității și a rezistenței produsului. De aceea, înainte de utilizare, acidul polilactic (PLA) și plastifiantul LAPOL 108 sub forma de masterbatch se usucă într-o etuvă cu circulație de aer, la temperatura de 50 °C, timp de 24 h (umiditate < 200 ppm).

De asemenea, chitosanul încapsulat cu ulei de măceșe și/sau nanoargilă se usucă într-o etuvă cu circulație de aer la temperatura de 40°C, timp de 4 h. Amestecul topit și omogenizat se presează la cald pe o presă de laborator în următoarele condiții: preîncălzire - timp de 5 minute, temperatura de 175 °C, presare - timp de 10 minute, temperatura de 175 °C și presiunea de 147 bari și răcire - timp

de 20 minute în vederea obținerii de filme omogene, subțiri, cu dimensiunile de 200x200x0,1 mm și plăci omogene cu dimensiunile de 150x150x1 mm. Din acestea s-au prelevat epruvete pentru efectuarea testelor privind proprietățile fizico-mecanice, termice, activitatea antimicrobiană și antioxidantă.

Invenția, conform descrierii de mai sus, prezintă **avantajul** că se obțin biocompozite pe bază de acid polilactic, chitosan modificat, aditivi și agenți bioactivi care prezintă procesabilitate îmbunătățită și proprietăți fizico-mecanice, de barieră și activitate antimicrobiană adecvate utilizării pentru ambalaje de uz alimentar.

Pentru obținerea biocompozitelor care fac obiectul prezentei invenții s-au utilizat următoarele materii prime:

- Acid polilactic (PLA) tip Ingeo®Biopolimer 2003 D (NatureWorks LLC), granule, prezintă: un conținut de monomer rezidual de 0,22 %, izomer tip D 4,4 %, greutate specifică 1,24 g/cm³, MFR, (210 °C, 2,16 kg) 6 g/10 min, rezistența la tracțiune 53 MPa, modul de elasticitate 3,5 GPa, alungirea la rupere 6,0 %;
- Chitosan, masă moleculară medie modificat prin încapsularea uleiului de măceșe și respectiv a montmorilonitului de sodiu purificat (Cloisite C30B) prin tehnica emulsie-evaporarea solventului, conform propunerii de brevet depuse cu Dosar OSIM nr. A/00576/11.08.2016 [30].
- LAPOL 108 sub formă de masterbatch în 70% PLA - granule (LAPOL, LLC, USA). Lapol®108 este un bioplastifiant brevetat (US 7842761 B2), obținut din surse regenerabile, utilizat pentru îmbunătățirea prelucrabilității polimerilor prin procedeele standard, cum ar fi: turnarea prin injecție, extrudarea și termoformarea. Asigură duritate și flexibilitate receptorilor polimerice, fără diminuarea modulului de elasticitate, în același timp, reduce temperatura de tranziție vitrosă. Este compatibil și miscibil cu PLA și cu alți polimeri (fără a fi nevoie de alți compatibilizatori sau aditivi).
- Polietilen glicol BioULTRA 4000 (Sigma-Aldrich), sub formă de peleți este caracterizat prin: masa moleculară (calculată din indicele OH) 4016 g/mol, punct de topire 61°C și structura chimică prezentată în Figura 3.

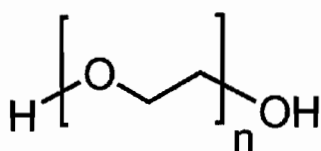


Figura 3. Structura chimică a polietilen glicolului

- Vitamina E (±α-Tocopherol) – agent bioactiv (Sigma-Aldrich) prezintă densitatea 0,95 g/cm³ (la 20 °C) și structura chimică prezentată în Figura 4.

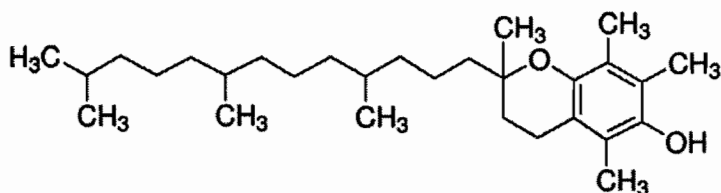


Figura 4. Structura chimică a vitaminei E

- montmorilonit nemodificat (Dellite HPS) (Laviosa, Chimica Mineraria S.p.A Italia);
 - BYK-P 4101, un copolimer care conține grupe acide ce asigură adsorbția lui pe dioxid de siliciu, este sub formă de pulbere (BYK-Chemie GmbH); prezintă densitatea în vrac 530 kg/m³. Acest aditiv de prelucrare interacționează puternic la interfața matricei, cu rol de îmbunătățire a condițiilor de prelucrare și de menținere sau chiar îmbunătățire a proprietăților fizico-mecanice, cum ar rezistența la tracțiune, modulul de elasticitate, fiind aprobat pentru domenii de aplicabilitate care implică contactul cu produsele alimentare.

În continuare, se prezintă 17 exemple de biocompozite polimerice active și procedeul de realizare a acestora, conform invenției. Compozițiile lor sunt sumarizate în Tabelele 1-4 iar proprietățile mecanice, termice, permeabilitatea la vapori de apă, activitatea antimicrobiană și antioxidantă sunt redată în Tabelele 5-10 și Figurile 5-11.

Exemple nr. 1-3

Se amestecă în topitură pe un Plastograf Brabender, prevăzut cu o cuvă de amestecare de 50 cm³, 39,2 g PLA cu 9,8 g plastifiant tip Lapol108 la temperatura de 170 ± 5°C, timp de 2 minute și 60 rpm. Apoi se adaugă în amestecul topit 0,52 ml vitamina E și 0,5 g chitosan modificat cu ulei de măceșe presat la rece. Se continuă amestecarea în topitura până la 6 minute.

În exemplele nr. 2 și 3 se adaugă la compoziția de la exemplul 1: 0,5 g BYK-P4101 și respectiv 1,5 g BYK-P4101, astfel încât raportul masic între PLA și plastifiantul tip Lapol 108 este 80:20.

Compoziția în procente în greutate a amestecurilor pe bază de PLA, plastifiant, chitosan modificat și aditiv BYK-P4104 este prezentată în Tabelul 1.

Tabelul 1 – Compoziția biocompozitelor obținute conform Exemplelor 1-3

	Compoziție, % în greutate				
	PLA	Lapol108	CS-modificat	Vitamina E	BYK - P 4101
Exemplul 1	78,4	19,6	1	1	-
Exemplul 2	77,6	19,4	1	1	1
Exemplul 3	76	19	1	1	3

Amestecurile obținute se presează pe o presă de laborator în următoarele condiții: preîncălzire - timp de 5 minute la temperatura de 175 °C, presare - timp de 10 minute, temperatura de 175 °C și presiunea de 147 bari și racire - timp de 20 minute în vederea obținerii de filme omogene, subțiri, cu dimensiunile de 200x200x0,1 mm și plăci omogene cu dimensiunile de 150x150x1 mm. Din aceste filme și placi au fost prelevate epruvete în vederea caracterizării receptorilor din punct de vedere al proprietăților de tracțiune, de barieră la vapori de apă, a proprietăților termice (calorimetrie diferențială cu scanare (DSC)), a activității antimicrobiene și antioxidante.

Se constată că adăugarea aditivului BYP-P4101 la receptorile de PLA plastifiat, cu chitosan modificat încorporat are un efect de creștere a activității antimicrobiene (o reducere logaritmică de 4,42 - 4,71 față de *E. coli*) – Tabelul 5 - Exemplul 2 și Exemplul 3, de reducere a rezistenței la tracțiune a biocompozitelor pe bază de PLA cu ~ 14 % în cazul încorporării a 1 % BYK, și respectiv cu ~ 48 % în cazul încorporării a 3 % BYK față de PLA pur (Tabelul 8) – Exemplul 2 și respectiv Exemplul 3, precum și de îmbunătățire a permeabilității la vapori de apă (13,76 g/m²/24 h pentru biocompozitul care conține BYK 3 %) – Tabelul 9 – Exemplul 3. De asemenea, temperatura de tranziție sticloasă (T_g), temperatura de topire (T_m) și gradul de cristalinitate al PLA (X_c) scad cu adăugarea aditivului BYK – Tabelul 10 – Exemplul 2 și respectiv Exemplul 3. Biocompozitul care conține aditivul BYK-P 4101 în concentrație de 1 % are o activitate antioxidantă mai mare (procentul de inhibare fiind de 29,9 %) comparativ cu celelalte probe – Tabelul 7 – Exemplul 2.

Exemple nr. 4-6

Se amestecă în topitură pe un Plastograf Brabender, prevăzut cu o cuvă de amestecare de 50 cm³, 39,2g PLA cu 6,86 g plastifiant tip Lapol 108 la temperatura de 170 ± 5°C, timp de 2 minute și 60 rpm. Apoi se adaugă în amestecul topit 2,94 g PEG BioUltra 4000, 0,52 ml vitamina E și 0,5 g chitosan modificat cu ulei de măceșe presat la rece. Se continuă amestecarea în topitură până la 6 minute.

În Exemplul 5 se adaugă la compoziția de la Exemplul 4: 0,25 g BYK-P4101 și respectiv 0,5 g HPS, astfel încât raportul masic între PLA și plastifianți este 80:20, iar cel între plastifiantul tip LAPOL 108 și PEG BioUltra 4000 este 70:30.

Exemplul 6 se consideră referință pentru exemplele 4 și 5.

Compoziția în procente în greutate a amestecurilor pe bază de PLA, plastifianți, chitosan modificat cu ulei de măceșe presat la rece și aditivi BYK-P4104 și HPS este prezentată în Tabelul 2.

Tabelul 2 – Compoziția biocompozitelor obținute și a PLA plastifiat conform Exemplelor 4-6

	Compoziție, % în greutate						
	PLA 2003D	Lapol 108	PEG BioUltra 400	CS-modificat	Vitamina E	HPS	BYK - P4101
Exemplul 4	78,4	13,72	5,88	1	1	-	-
Exemplul 5	77,2	13,51	5,79	1	1	1	0,5
Exemplul 6	79,2	13,86	5,94	-	1	-	-

Aceeași procedură descrisă în Exemplele 1-3 a fost utilizată pentru prepararea și testarea epruvetelor.

Biocompozitele investigate înregistrează o reducere logaritmică de 1,5-1,8 față de *E. coli* și respectiv de 2,2-3 față de *S. aureus* – Exemplul 5 și respectiv Exemplul 4 - Tabelul 5 și Tabelul 6. Spre deosebire de referință (Exemplul 6), proba care conține chitosan modificat cu ulei de măceșe presat la rece prezintă o rezistență la tracțiune mai mare (29 MPa) și o activitate antioxidantă mai mare (27,45 %) – Exemplul 4, în timp ce proba care conține aditivii HPS și BYK înregistrează o scădere a rezistenței la tracțiune (17 MPa) și a activității antioxidante (23,53%) – Exemplul 5. Comparativ cu referința, cele două probe (Exemplul 4 și Exemplul 5) prezintă o alungire la rupere care scade de la 45 % la ~ 3 % - Tabelul 8, nu înregistrează cristalizarea la rece, au o valoare mai mare a temperaturii de tranziție sticloasă (57-59 °C) și prezintă o scădere a gradului de cristalinitate (33-34 %) -Tabelul 10.

Exemple nr. 7-11

Se amestecă în topitură pe un Plastograf Brabender, prevăzut cu o cuvă de amestecare de 50 cm³, 39,2 g PLA cu 5,88 g plastifiant tip Lapol 108 la temperatura de 170 ± 5°C, timp de 2 minute și 60 rpm. Apoi se adaugă în amestecul topit 3,92 g PEG BioUltra 4000, 0,52 ml vitamina E și 0,5 g chitosan modificat cu ulei de măceșe presat la rece. Se continuă amestecarea în topitură până la 6 minute.

În exemplele 8-10 se adaugă la compoziția de la exemplul 7, montmorilonit de sodiu purificat (C30B), respectiv: 0,5 g chitosan modificat, 1 g chitosan modificat și 1,5 g chitosan modificat, astfel încât raportul masic între PLA și plastifianți este 80:20, iar cel între plastifiantul tip LAPOL 108 și PEG BioUltra 4000 este 60:40.

Exemplul 11 se consideră referință pentru exemplele 7-10.

Compoziția în procente în greutate a amestecurilor pe bază de PLA, plastifianți, chitosan modificat cu ulei de măceșe și respectiv cu montmorilonit de sodiu este prezentată în Tabelul 3. Aceeași procedură descrisă în Exemplele 1-3 a fost utilizată pentru prepararea și testarea epruvetelor.

Tabelul 3 – Compoziția biocompozitelor obținute și a PLA plastifiat conform Exemplelor 7-11

	Compoziție, % în greutate				
	PLA 2003D	Lapol 108	PEG BioUltra 400	CS-modificat	Vitamina E
Exemplul 7	78,4	11,76	7,84	1	1
Exemplul 8	78,4	11,76	7,84	1*	1
Exemplul 9	77,6	11,64	7,76	2*	1
Exemplul 10	76,8	11,52	7,68	3*	1
Exemplul 11	79,2	11,88	7,92	-	1

*chitosan modificat cu ulei de măceșe și C30B

Probele care conțin chitosan modificat atât cu ulei de măceșe presat la rece cât și cu montmorilonit în procent de 1-3 % (Exemplul 8, Exemplul 9 și Exemplul 10) prezintă o activitate antimicrobiană semnificativă față de *E. coli* (reducere logaritmică de 4,87-5,83) - Tabelul 5. Față de referință (Exemplul 11) care are o rezistență la tracțiune de 28 MPa, rezistența la tracțiune scade cu încorporarea a 1% chitosan modificat cu ulei de măceșe presat la rece și respectiv cu montmorilonit de sodiu – Exemplul 7 și Exemplul 8 (21-23 MPa), însă o dată cu creșterea conținutului de agent antimicrobian modificat cu montmorilonit de sodiu – Exemplul 9 și Exemplul 10, această proprietate crește (24-31 MPa) ca urmare a îmbunătățirii compatibilității dintre matricea polimerică și chitosanul modificat – Tabelul 8, permeabilitatea la vapori de apă crește (42-44 g/m²/24 h) - Tabelul 9. Probele (Exemplele 7-10) prezintă o topire în jur de 151-152 °C, însoțită de un mic umăr (144-146 °C) ca urmare a topirii diferitelor tipuri de cristalite și o temperatură de cristalizare la rece (102-107 °C) mai mare decât referința. Gradul de cristalinitate scade (30-32 %) față de referință (34 %) pentru probele din Exemplele 7, 8 și 10. Introducerea a 2 % chitosan modificat cu ulei de măceșe și montmorilonit are un efect de nuleere (creștere a gradului de cristalinitate) – Exemplul 9. Biocompozitul cu 3% chitosan modificat conduce la scăderea T_g (47,7 °C) – Exemplul 10, în timp ce probele care conțin 2% și respectiv 3% chitosan modificat prezintă o creștere a T_g față de referință - Tabelul 10.

Exemple nr. 12-17

Se amestecă în topitură pe un Plastograf Brabender, prevăzut cu o cuvă de amestecare de 50 cm³, 39,2 g PLA cu 3,92 g plastifiant tip Lapol108 la temperatura de 170 ± 5°C, timp de 2 minute și 60 rpm. Apoi se adaugă în amestecul topit 5,88 g PEG BioUltra 4000, 0,52 ml vitamina E și 0,5 g chitosan modificat cu ulei de măceșe presat la rece. Se continuă amestecarea în topitura până la 6 minute.

În Exemplele 13-14 se adaugă la compoziția de la Exemplul 12, chitosanul modificat cu ulei de măceșe și montmorilonit de sodiu (C30B): 0,5 g, respectiv 1 g chitosan astfel modificat, încât raportul masic între PLA și plastifianți este 80:20, iar cel între plastifiantul tip LAPOL 108 și PEG BioUltra 4000 este 40:60.

În Exemplele 15-16 se adaugă la compoziția de la Exemplul 12: aditivii BYK P-4101 0,25 g și HPS în cantitate de 0,5 g și respectiv 1 g.

Exemplul 17 se consideră referință pentru Exemplele 12 - 16.

Compoziția în procente în greutate a amestecurilor pe bază de PLA, plastifianți, chitosan modificat cu ulei de măceșe presat la rece și respectiv cu nanoargilă este prezentată în Tabelul 4.

Aceeași procedură descrisă în Exemplele 1-3 a fost utilizată pentru prepararea și testarea epruvetelor.

Tabelul 4 – Compoziția biocompozitelor obținute și a PLA plastifiat conform Exemplelor 12-17

	Compoziție, % în greutate						
	PLA 2003D	Lapol 108	PEG BioUltra 400	CS-modificat	Vitamina E	HPS	BYK P-4101
Exemplul 12	78,4	7,84	11,76	1	1	-	-
Exemplul 13	78,4	7,84	11,76	1*	1	-	-
Exemplul 14	77,6	7,76	11,64	2*	1	-	-
Exemplul 15	77,2	7,72	11,58	1	1	1	0,5
Exemplul 16	76,4	7,64	11,46	1	1	2	0,5
Exemplul 17	79,2	7,92	11,88	-	1	-	-

*chitosan modificat cu ulei de măceșe și C30B

Față de referință (Exemplul 17), rezistența la tracțiune scade pentru toate probele cu circa 50 %, iar alungirea la rupere se încadrează în domeniul 5-12 % (Tabelul 8) – Exemplele 12-16, iar permeabilitatea la vapori de apă nu diferă semnificativ. Activitatea antimicrobiană se încadrează în domeniul de reducere logaritmică de 1,3-3,5 față de *E. coli* și respectiv de 2,2-3,1 față de *S. aureus* (Tabelul 5 și Tabelul 6) – Exemplele 12-16. Temperatura de tranziție sticloasă crește față de referință ca urmare a introducerii chitosanului modificat, ceea ce are ca efect creșterea gradului de cristalinitate al PLA (Tabelul 10) – Exemplele 12-16.

Analiza biocompozitelor active și degradabile pe bază de PLA și chitosan modificat

Metode de investigare și Rezultate obținute

Activitatea antimicrobiană

Activitatea antimicrobiană a fost efectuată conform standardului ISO 22196:2007. Motoda constă în depunerea unei picături dintr-o suspensie, fie de *Escherichia coli* ATCC 8739 sau *Staphylococcus*

aureus ATCC 6538, direct pe suprafața materialului de testat (50 x 50 mm). Fiecare epruvetă de testare tratată sau netratată a fost introdusă într-o cutie Petri sterilă, cu suprafața de testare în exterior peste care s-au pipetat 0,4 ml de inocul test cu o concentrație între $2,5 \times 10^5$ celule/ml și 10×10^5 celule/ml. Inoculul test a fost acoperit cu o bucată de film neutru (fără proprietăți antibacteriene, 40 x 40 mm) și ușor presat în jos, astfel încât inoculul test să se extindă către margini. Imediat după inoculare, jumătate din epruvetele de testare netratate din cutiile Petri au fost prelucrate prin adăugarea a 10 ml de bulion SCDLP (bulion de cazeină digerat din soia cu lecitină și polioxițilen sorbitan mono-oleat) și s-au numărat celulele bacteriene viabile pe mediu PCA (Plate Count Agar). Această valoare (U_0) a fost utilizată pentru a determina rata de recuperare a bacteriilor din epruvetele de testare care face obiectul acestui brevet. După inocularea epruvetelor de testare, tratate și netratate, și aplicarea filmului de acoperire s-a îndepărtat capacul cutiei Petri. După o incubare de 24 h la temperatura de 35 °C, și umiditate relativă (RH) > 90 %, suspensia bacteriană a fost eliberată din „sandwich-ul” epruvetă de încercare-lamelă și s-a determinat numărul de celule bacteriene viabile care au supraviețuit pentru epruvetele de testare tratate (A_t) și respectiv netratate (U_t). În cazul în care au fost îndeplinite condițiile pentru un test valid, testul a fost considerat valid și activitatea antibacteriană (R) a fost calculată folosind Ecuația (1):

$$R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t \quad (1)$$

unde:

R reprezintă activitatea antibacteriană;

U_0 reprezintă media numărului logaritmic de bacterii/cm² recuperate din epruvetele de testare netratate imediat după inoculare;

U_t reprezintă media numărului logaritmic de bacterii/cm² recuperate din epruvetele de testare netratate după 24 h;

A_t reprezintă media numărului logaritmic de bacterii/cm² recuperate din epruvetele de testare tratate după 24 h.

Efectul antibacterian al filmelor pe bază de PLA și chitosan modificat față de *E. coli* și *S. aureus* este prezentat în Tabelul 5 și Tabelul 6.

Determinarea activității antioxidante prin măsurarea capacității de inhibare a radicalului DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazil)

Pentru realizarea testului s-au utilizat ~ 250 mg de probă, care a fost menținută într-un vas ce conține 10 ml metanol sub agitare continuă timp de 24 ore. Din soluția metanolică obținută din fiecare probă s-au extras câte 0,2 ml care s-au amestecat cu 2 ml de soluție DPPH (2×10^{-4} mol/l). S-a utilizat drept control un amestec format din 0,2 ml metanol și 2 ml soluție DPPH. Amestecurile

au fost lăstate timp de 30 minute la temperatura camerei, la întuneric, după care s-a măsurat absorbanta la 515 nm. Activitatea de dezactivare a radicalului a fost calculată folosind următoarea ecuație:

$$\%RSA = \left(1 - \frac{A_{proba}}{A_{control}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Unde: %RSA reprezintă activitatea procentuală de dezactivare a radicalului, $A_{control}$ este absorbanta soluției metanolice de DPPH și A_{proba} este absorbanta probei.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 7.

Proprietăți de tracțiune

Proprietățile de tracțiune (rezistența la rupere, alungirea la rupere, modulul lui Young) au fost determinate conform SR EN ISO 527-2/2001, utilizând un aparat Instron 3345, viteza de testare fiind de 10 mm/min iar lungimea epruvetei de 40 mm. S-au testat câte cinci epruvete pentru fiecare probă, iar valorile medii ale rezultatelor obținute sunt prezentate în Tabelul 8. Influența conținutului de plastifiant asupra proprietăților de tracțiune ale biocompozitelor active pe bază de PLA și chitosan modificat comparativ cu PLA plastifiat se prezintă în Figurile 5-7.

Permeabilitatea la vapori de apă

Testul de permeabilitate la vapori de apă (WVTR) a fost realizat cu ajutorul unui echipament de permeabilitate model PBI-Dansensor L 80-5000, la o temperatura de 23°C, umiditate relativă de 85% și presiune atmosferică. Permeabilitatea probelor a fost determinată pe epruvete cu dimensiunile 108x108x0,1 mm. În Tabelul 9 se prezintă valorile obținute pentru permeabilitatea la vapori de apă a filmelor obținute în comparație cu proba PLA.

Analiza DSC a fost efectuată pe un aparat DSC (823^o Mettler Toledo), în domeniul 30-190 °C, cu o viteză de încălzire de 10 °C/min. Din diagramele termice DSC, prima încălzire, au fost evaluate: temperatura de tranziție sticloasă (T_g), entalpia de cristalizare la rece (ΔH_{cc}), temperatura de cristalizare la rece (T_{cc}), temperatura de topire (T_m) și entalpia de topire (ΔH_m). Gradul de cristalinitate (X_c) a fost calculat prin raportarea entalpiei de amestecare a probelor (ΔH_m) la 93,1 J/g (entalpia corespunzătoare pentru un PLA cu 100 % cristalinitate) și la fracția de masă a PLA din compoziția amestecurilor. Diagramele DSC pentru biocompozitele active pe bază de PLA și chitosan modificat comparativ cu probele de referință sunt prezentate în Figurile 8-11. Parametrii evaluați din diagramele DSC sunt prezentați în Tabelul 10.

În toate caracterizările s-a inclus și valoarea obținută pentru PLA pur, în scop comparativ. Din datele prezentate în Tabelele 5, 6 și 7 se constată un efect sinergetic al chitosanului modificat și al vitaminei E care împreună imprimă caracter bioactiv biocompozitelor realizate.

Toate formulările prezentate în Exemplele 1...17 prezintă activitate antimicrobiană în contact cu *E. coli* sau *S. aureus*. Proba PLA pură nu a prezentat efect antimicrobian (rezultate negative prezentate în Tabelul 5 și Tabelul 6). Pentru tulpina *E. coli*, biocompozitele pe bază de PLA au prezentat un efect antimicrobian mai mare decât în cazul *S. aureus*. Pentru biocompozitele care conțin chitosan modificat și raportul între plastifianți de 100/0, 70/30 și respectiv 60/40, efectul antimicrobian a crescut față de probele de referință în contact cu *E. coli* (Exemplul 1, Exemplul 6, Exemplul 11 și Exemplul 17) – Tabelul 5. Adăugarea chitosanului modificat cu ulei de măceșe presat la rece și montmorilonit (1-3%) la PLA-ul plastifiat cu un amestec de plastifianți în raport de 60:40 Lapol 108 la PEG a condus la creșterea efectului antimicrobian față de *E. coli* de circa 5 unități logaritmice în comparație cu controlul de PLA netratat (Exemplul 8, Exemplul 9 și Exemplul 10). O creștere de circa 4 unități logaritmice a fost înregistrată în cazul biocompozitelor care conțin doar Lapol 108 (20 %) și aditiv BYK-P4101 (1% și 3%) tratate cu *E. coli* (Exemplul 2 și Exemplul 3).

Tabelul 5 – Reducerea logaritmică a *Escherichia coli* ATCC 8739 în contact cu biocompozitele pe bază de PLA și a probelor de PLA plastifiat, comparativ cu PLA

	U_0	U_t	A_t	$R = (U_t - A_t)$
PLA	3,58	3,85	6,07	-2,22
Exemplul 1	3,97	5,04	2,62	2,42 (> 99%)
Exemplul 2	3,78	5,94	1,52	4,42 (> 99,9%)
Exemplul 3	3,78	5,94	1,23	4,71 (> 99,9%)
Exemplul 4	4,3	2,1	0,3	1,8 (> 90%)
Exemplul 5	4,3	2,1	0,6	1,5 (> 90%)
Exemplul 6	4,3	2,1	0,8	1,3 (> 90%)
Exemplul 7	3,82	1,99	1,42	0,57 (< 90%)
Exemplul 8	3,78	5,94	1,07	4,87 (> 99,9%)
Exemplul 9	3,78	5,94	0,11	5,83 (> 99,9%)
Exemplul 10	3,78	5,94	0,71	5,23 (> 99,9%)
Exemplul 11	4,19	2,55	0,88	1,67 (> 90%)
Exemplul 12	3,8	4,3	2,1	2,2 (> 90%)
Exemplul 13	3,8	4,3	0,8	3,5 (> 99,9%)
Exemplul 14	3,6	2,7	0,4	2,3 (> 99%)
Exemplul 15	3,6	2,7	0,8	1,9 (> 90%)
Exemplul 16	3,6	2,7	0,4	2,3 (> 99%)
Exemplul 17	3,8	4,3	1,5	2,8 (> 90%)

Cea mai mare activitate antimicrobiană față de *S. aureus* a fost obținută de biocompozitele care conțin chitosan modificat și raportul între plastifianți Lapol 108:PEG de 40/60 (Exemplul 12 și Exemplul 13) – Tabelul 6.

Tabelul 6 – Reducerea logaritmică a *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 în contact cu biocompozitele pe bază de PLA și a probelor de PLA plastifiat, comparativ cu PLA

	U_0	U_t	A_t	$R = (U_t - A_t)$
PLA	3,96	3,04	3,45	-0,41
Exemplul 4	3,8	2,7	-0,3	3 (> 99,9%)
Exemplul 5	3,8	2,7	0,5	2,2 (> 99%)
Exemplul 6	3,8	2,7	0,2	2,5 (> 99%)
Exemplul 12	4,7	3,3	0,2	3,1 (> 99,9%)
Exemplul 13	4,7	3,3	0,2	3,1 (> 99,9%)
Exemplul 14	3,8	2,8	0,3	2,5 (> 99%)
Exemplul 15	3,8	2,8	0,4	2,4 (> 99%)
Exemplul 16	3,8	2,8	0,5	2,2 (> 99%)
Exemplul 17	4,7	3,3	0,7	2,6 (> 99%)

Din Tabelul 7 se constată că activitatea antioxidantă scade cu creșterea raportului între plastifianți și biocompozitele care conțin raportul între plastifianți de 40:60 și chitosan modificat prezintă o activitate antioxidantă mai mare (Exemplul 13, Exemplul 15 și Exemplul 16).

Tabelul 7 – Activitatea antioxidantă a biocompozitelor pe bază de PLA și a probelor de PLA plastifiat comparativ cu PLA

	RSA, %
PLA	0
Exemplul 1	29,41
Exemplul 2	29,9
Exemplul 3	22,06
Exemplul 4	25,98
Exemplul 5	23,53
Exemplul 6	27,45
Exemplul 7	36,27
Exemplul 8	25,98
Exemplul 9	24,02
Exemplul 10	26,96
Exemplul 11	26,35
Exemplul 12	28,92
Exemplul 13	51,96
Exemplul 14	31,86
Exemplul 15	41,67
Exemplul 16	45,58
Exemplul 17	25,98

Introducerea chitosanului modificat în matricea de PLA plastifiat are ca efect scăderea rezistenței la tracțiune pentru toate biocompozitele comparativ cu valoarea înregistrată de PLA (69,28 MPa). În consecință, modulul de elasticitate scade dramatic – Figura 7. Analizând Figura 5 se constată că cele mai mari valori ale rezistenței la tracțiune se înregistrează de biocompozitele

care conțin ca plastifiant doar Lapol 108 și chitosan modificat cu ulei de măceșe presat la rece (48-57 MPa) (Exemplul 1 și Exemplul 2), urmate de biocompozitul care conține raportul între plastifianți de 40:60 și 3% chitosan modificat cu ulei de măceșe presat la rece și montmorilonit de sodiu (31,24 MPa) (Exemplul 10). Prin reglarea raportului masic între Lapol 108 și PEG se pot obține alungiri la rupere diferite, în funcție de domeniul de utilizare al ambalajelor alimentare (Figura 6). Astfel, dacă se dorește obținerea unor ambalaje flexibile atunci se poate alege proba care conține raportul masic de 40:60 între Lapol 108 și PEG, fără necesitatea adăugării chitosanului modificat (Exemplul 17, alungire la rupere de 239 %). Această probă prezintă activitate antimicrobiană grație vitaminei E din compoziție. Pentru obținerea ambalajelor rigide se poate opta pentru orice formulare care conține chitosan modificat.

Tabelul 8 - Proprietățile de tracțiune ale biocompozitelor pe bază de PLA și a probelor de PLA plastifiat comparativ cu PLA

	Rezistența la tracțiune, la rupere (MPa)	Alungirea la rupere (%)	Modulul de elasticitate (MPa)
PLA	69,28±0,18	2,14±0,1	4048±17
Exemplul 1	57,18±3,76	2,6±0,05	3056±55
Exemplul 2	48,71±2,35	2,42±0,26	2945±27
Exemplul 3	29,40±2,04	1,16±0,23	2998±106
Exemplul 4	29,57±4,15	3,47±0,83	2597±76
Exemplul 5	17,15±8,17	3,61±1,64	2658±77
Exemplul 6	26,63±3,56	45,03±10,98	2719±130
Exemplul 7	23,56±3,16	4,01±0,80	2763±109
Exemplul 8	21,34±7,93	2,99±0,65	2753±106
Exemplul 9	24,76±6,31	2,88±0,97	2543±111
Exemplul 10	31,24±3,09	2,52±0,18	2319±72
Exemplul 11	28,17±1,17	61,32±16,89	2786±30
Exemplul 12	14,17±2,50	12,28±1,81	1908±60
Exemplul 13	11,97±1,95	9,21±4,34	1833±138
Exemplul 14	12,23±2,88	5,43±1,63	1886±110
Exemplul 15	14,96±4,28	11,3±0,16	1946±68
Exemplul 16	14,48±3,02	7,35±1,87	1793±84
Exemplul 17	37,6±2,65	239,58±13,57	2130±140

Din Tabelul 9 se constată că creșterea conținutului de plastifiant din biocompozitele pe bază de PLA conduce la creșterea permeabilității la vapori de apă, de la 15,94 g/m²/24 h în cazul PLA, la 21,97 g/m²/24 h în cazul biocompozitului cu raportul între plastifianți de 70/30, la 28,09 g/m²/24 h în cazul biocompozitului care conține raportul între plastifianți de 60/40 și respectiv la 37,45 g/m²/24 h în cazul biocompozitului cu raportul între plastifianți de 40/60 (Exemplul 6, Exemplul 11, Exemplul 17).

Tabelul 9 - Permeabilitatea la vapori de apă a biocompozitelor pe bază de PLA și a probelor de PLA plastifiat comparativ cu PLA

	WVTR (g/m ² /24h)
PLA	15,94
Exemplul 1	17,10
Exemplul 2	15,96
Exemplul 3	13,76
Exemplul 4	27,59
Exemplul 5	28,94
Exemplul 6	21,97
Exemplul 7	31,21
Exemplul 8	37,45
Exemplul 9	42,81
Exemplul 10	44,94
Exemplul 11	28,09
Exemplul 12	38,95
Exemplul 13	35,95
Exemplul 14	40,91
Exemplul 15	34,90
Exemplul 16	38,27
Exemplul 17	37,45

Această creștere a proprietății de barieră se corelează cu scăderea gradului de cristalinitate raportat în Tabelul 10. Introducerea chitosanului modificat în matricea de PLA plastifiat conduce la creșterea permeabilității la vapori de apă față de referințe, ceea ce se datorează afinității mari a chitosanului pentru apă [31]. Se remarcă faptul că aditivul BYK-P 4101 are un efect de îmbunătățire a permeabilității la vapori de apă (Exemplul 2 și Exemplul 3) față de probele neaditivate, în timp ce aditivul HPS conduce la creșterea barierei la vapori de apă (Exemplul 5, Exemplul 15 și Exemplul 16).

Tabelul 10 – Proprietățile termice ale biocompozitelor pe bază de PLA și a probelor de PLA plastifiat comparativ cu PLA

Cod proba	T _g (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _{cc} (°C)	ΔH _m (J/g)	T _m (°C)	X _{c,PLA} (%)
PLA	65,2	-	-	18,1	155,7	19,4
Exemplul 1	54,7	12,1	115,9	10,9	149,6	14,9
Exemplul 2	52,4	10,2	120,6	5,4	147,8	7,5
Exemplul 3	50,7	3,7	126,0	3,0	148,7	4,3
Exemplul 4	57,6	-	-	24,7	149,8 153,5	33,8
Exemplul 5	59,1	-	-	24,6	145,3	34,2
Exemplul 6	54,3	15,7	92,9	26,3	149,4	35,6
Exemplul 7	48,4	17,9	102,8	22,0	151,4 144,8	30,1
Exemplul 8	49,2	19,6	107,3	23,7	151,2 145,5	32,4
Exemplul 9	49,0	21,7	106,4	26,1	150,9	36,1

					145,2	
Exemplul 10	47,7	22,2	105,0	21,8	152,6	30,4
					146,0	
Exemplul 11	48,5	16,8	93,5	25,3	152,2	34,3
					142,8	
Exemplul 12	56,3	-	-	29,9	151,7	40,9
Exemplul 13	58,3	-	-	29,1	151,2	39,8
Exemplul 14	60,3	-	-	23,8	152,7	32,9
Exemplul 15	55,6	-	-	26,2	151,1	36,4
Exemplul 16	55,3	-	-	23,9	151,9	33,6
Exemplul 17	45,7	17,3	79,6	22,9	149,9	31,0
					138,5	

Din analiza parametrilor DSC (Tabelul 10), față de PLA neplastifiat se constată că adăugarea plastifianților conduce la scăderea temperaturii de tranziție sticloasă, direct proporțional cu creșterea conținutului de plastifiant (Exemplul 6, Exemplul 11 și Exemplul 17). Încorporarea chitosanului modificat restricționează mobilitatea lanțurilor macromoleculare, iar peak-urile de topire sunt situate la temperaturi mai mari de topire față de probele de referință, dar mai mici față de cel al PLA-ului pur. Prezența chitosanului modificat în matricea de PLA în care raportul între plastifianți este 40:60 crește activitatea PLA de a cristaliza, gradul de cristalizare având valori mai mari față de referință (32-40 %) – Exemplele 12-16.

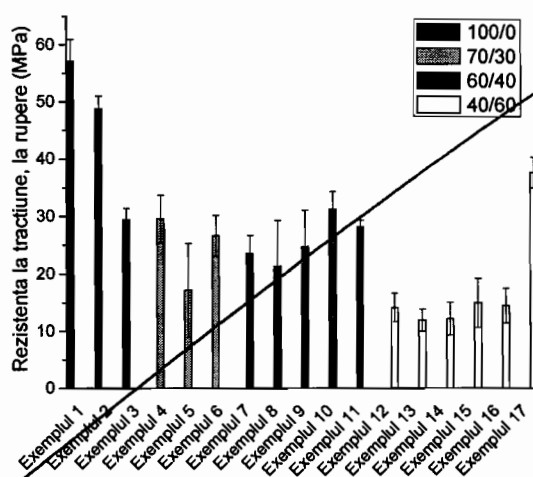


Figura 5. Influența conținutului de plastifiant asupra rezistenței la tracțiune la rupere a biocompozitelor active pe bază de PLA și chitosan modificat. Legenda reprezintă raportul între plastifianții Lapol 108/ PEG BioUltra 4000

BIOCOMPOZITE ACTIVE ȘI DEGRADABILE PE BAZĂ DE PLA PENTRU AMBALAJE ALIMENTARE

REVEDICĂRI

1. Biocompozite polimerice **caracterizate prin aceea că**, sunt constituite dintr-un amestec format din: PLA tip INGEO 2003D 76-79,2 %, LAPOL 108 sub formă de masterbatch 7,64-19,6 %, PEG BioULTRA 4000 5,79-11,88 %, chitosan masă moleculară medie, modificat prin încapsularea uleiului de măceșe obținut prin presarea la rece a semințelor de măceșe și/sau cu Cloisite C30B 0-3%, vitamina E 1%, aditivi BYP P-4101 0,5-3% și HPS 0-2% (procentele fiind exprimate în procente în greutate), aditivii încorporați având ca efect îmbunătățirea prelucrabilității, a activității antimicrobiene și a proprietăților de barieră.
2. Biocompozite polimerice definite la revendicarea 1, **caracterizate prin aceea că**, raportul masic dintre PLA și plastifianți este 80/20, iar cel dintre plastifianții LAPOL 108 și PEG BioUltra 4000 este cuprins între 100...40 / 0...60.
3. Biocompozite polimerice definite la oricare din revendicările 1 – 2, **caracterizate prin aceea că**, agentul antimicrobian este chitosan modificat prin încapsularea uleiului de măceșe și/sau Cloisite C30B.
4. Biocompozite polimerice definite la oricare din revendicările 1 – 2, **caracterizate prin aceea că**, aditivul polimeric de îmbunătățire a proprietăților de barieră este BYK-P 4101.
5. Procedeu de obținere a biocompozitelor polimerice definite la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, materiile prime se prelucrează în topitură la o temperatură de 170 ± 5 °C, timp de amestecare de 6 minute și o viteză de rotație a șnecului de 60 rotații pe minut, urmată de presarea la cald la 175 °C și o presiune de 147 bari, din care rezultă filme cu dimensiunile de 200x200x0,1 mm și plăci cu dimensiunile de 150x150x1 mm, având o foarte bună activitate antimicrobiană care constă într-o reducere logaritmică de 1,3-5,8 la contactul cu *E. coli* și respectiv între 0,39 – 3,1 în cazul expunerii la *S. aureus*, ceea ce corespunde la o inhibare a dezvoltării acestor bacterii gram-negative și respectiv gram-pozitive de peste 90 % și o activitate antioxidantă între 23,55-51,96%, proprietăți de rezistență la tracțiune > 10 MPa și alungire la rupere adecvate pentru realizarea ambalajelor alimentare antimicrobiene rigide sau flexibile.

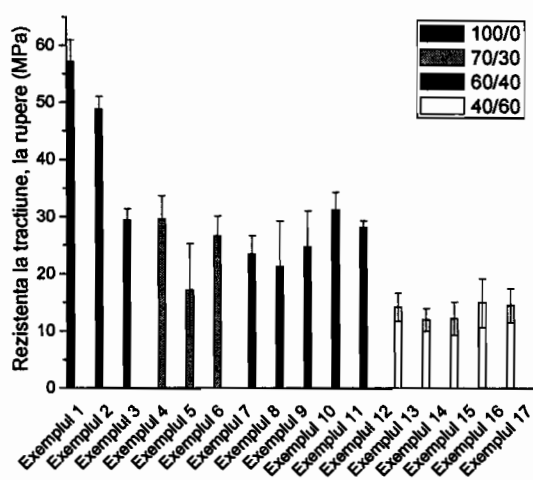


Figura 5. Influența conținutului de plastifiant asupra rezistenței la tracțiune la rupere a biocompozitelor active pe bază de PLA și chitosan modificat. Legenda reprezintă raportul între plastifianții Lapol 108/ PEG BioUltra 4000

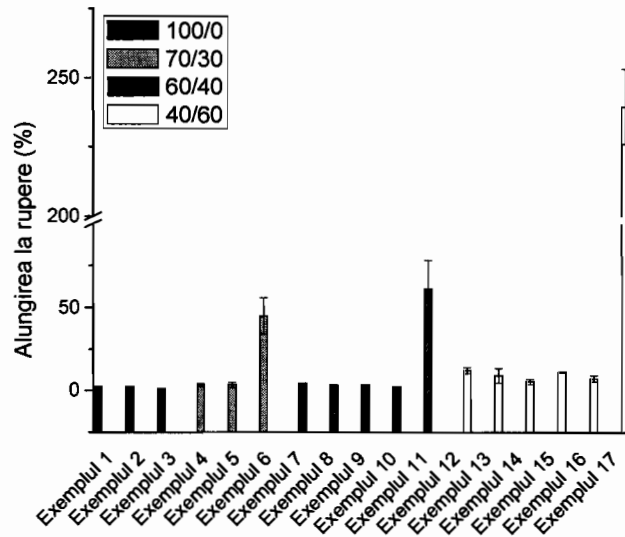


Figura 6. Influenta continutului de plastifiant asupra alungirii la rupere a biocompozitelor active pe baza de PLA si chitosan modificat. Legenda reprezintă raportul între plastifianții Lapol 108/ PEG BioUltra 4000

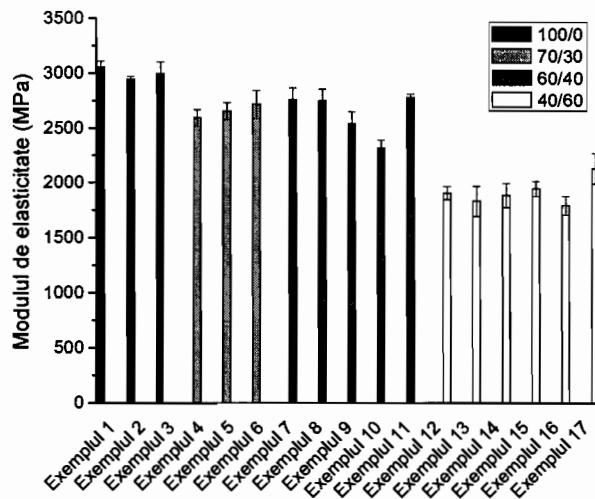


Figura 7. Influenta continutului de plastifiant asupra modului de elasticitate a biocompozitelor active pe baza de PLA si chitosan modificat. Legenda reprezintă raportul între plastifianții Lapol 108/ PEG BioUltra 4000

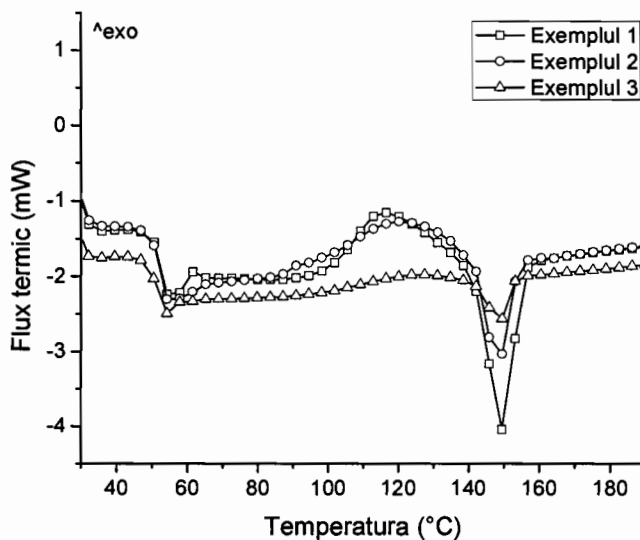


Figura 8. Diagramele DSC pentru biocompozitele active pe bază de PLA și chitosan modificat (Exemplele 1...3)

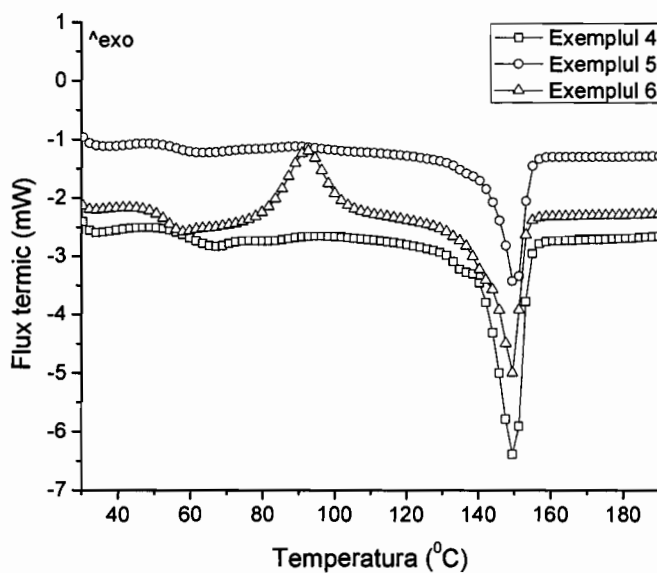


Figura 9. Diagramele DSC pentru biocompozitele active pe bază de PLA și chitosan modificat, comparativ cu referința (Exemplele 4...6)

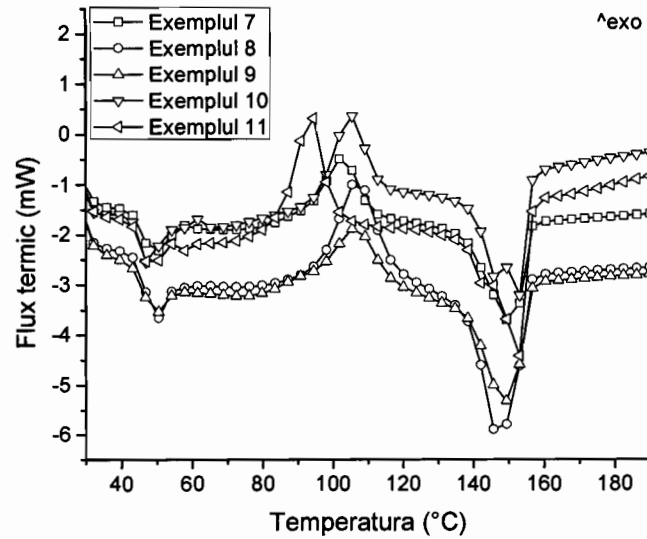


Figura 10. Diagramele DSC pentru biocompozitele active pe bază de PLA și chitosan modificat, comparativ cu referința (Exemplele 7...11)

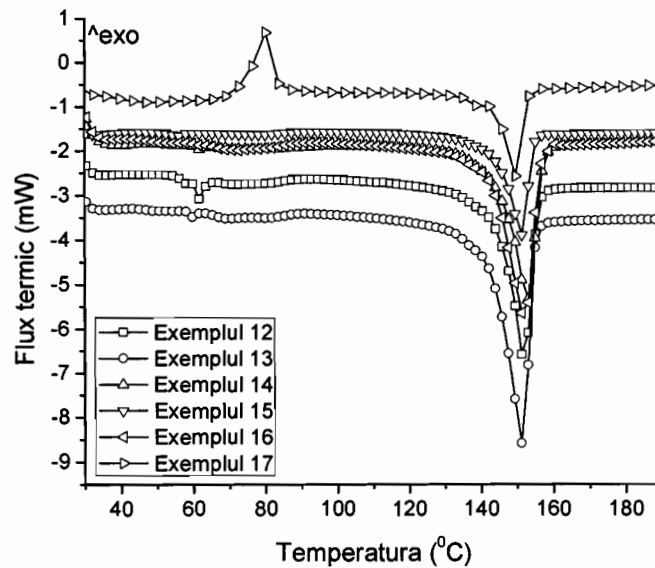


Figura 11. Diagramele DSC pentru biocompozitele active pe bază de PLA și chitosan modificat, comparativ cu referința (Exemplele 12...17)