



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00463

(22) Data de depozit: 29/07/2020

(41) Data publicării cererii:
28/01/2022 BOPI nr. 1/2022

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• ZAHARESCU TRAIAN,
STR.ION BERINDEI NR.1, BL.S 22, SC.C,
AP.104, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• MATEESCU CARMEN,
CALEA 13 SEPTEMBRIE NR.102, BL.48 A,
SC.1, ET.7, AP.26, SECTOR 5, BUCUREȘTI,
B, RO;
• DIMA ANDREEA DANIELA, STR.MORII,
NR.31, SAT STEJNICU,
COMUNA TÎRGUȘORU VECHI, PH, RO

(54) MATERIAL POLIMERIC STABILIZAT CU BIOMASĂ
MICROALGALĂ ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material polimeric pe bază de poliolefină tip terpolimer etilen-propilen-dienic (EPDM) aditivat cu o pulbere microalgă utilizat în industria ambalajelor alimentare. Procedeu, conform invenției, constă în etapele de amestecare a polimerului EPDM în soluția de poliform, adăugarea unei pulberi de microalge *Chorella vulgaris* sau *Spirulina platensis* în proporție de 1...10% din masa

polimerului, evaporarea soluției, rezultând un material polimeric sub formă de film cu stabilitate ridicată, durată de viață îmbunătățită, având un efect sinergic antioxidant și biocompatibilitate crescută

Revendicări: 1
Figuri: 3



Material polimeric stabilizat cu biomasă microalgală și procedeu de obținere

Prezenta invenție se referă la un material polimeric inovativ, înalt stabilizat, pe bază de poliolefină tip terpolimer etilen-propilen-dienic și procedeu de obținere, materialul având stabilitate crescută la oxidare, prin aditivarea acestuia cu o pulbere microalgală din speciile *Chlorella vulgaris* sau *Spirulina platensis*, cu rol de stabilizator a lanțului macromolecular, materialul astfel aditivat fiind utilizabil pentru fabricarea de produse de înaltă rezistență fizico-mecanică, care prezintă durabilitate extinsă, în condiții severe de utilizare și depozitare, precum expuneri accidentale sau de durată la acțiunea radiațiilor solare.

Polimerii au aplicații foarte diverse, fiind implicați în majoritatea aspectelor vieții moderne. Aceștia sunt utilizați la fabricarea produselor destinate ambalării, lipirii, acoperirii suprafețelor, etanșării, etc., dar sunt rareori folosiți în formă pură, fiind în general aditiviți cu alți compuși chimici cu rol de îmbunătățire a indicatorilor fizico-mecanici și chimici, precum rezistența la rupere, deformația la compresie, duritatea, stabilitatea la oxidare, la temperaturi ridicate sau prin expunerea la radiații. De asemenea aditivii sunt folosiți pentru a imprima materialului polimeric anumite proprietăți specifice, precum cele antistatice, antifungice, culoare, etc.

O destinație de importanță practică majoră este utilizarea polimerilor pentru fabricarea de ambalaje alimentare, aplicație în care este necesar să se țină cont atât de permeabilitatea și de capacitatea de sorbție a materialului din care este confecționat ambalajul, caracteristici care influențează calitatea și termenul de valabilitate al produsului alimentar, precum și de aspectul de siguranță al ambalajului, care depinde de compoziția chimică a materialului, de gradul de interacțiune al acestuia cu produsul alimentar și eventual de migrarea anumitor compuși dăunători din compoziția ambalajului în aliment.

Calitatea materialelor folosite pentru ambalaje alimentare, exprimată prin timpul de viață, este determinată în special de rezistența acestora la oxidare. Prevenirea degradării premature a materialului, adesea însoțită de deteriorarea mecanică a foliilor, este foarte importantă pentru a preîntâmpina contaminarea accidentală a alimentului pe care îl protejează. Dezvoltarea populațiilor microbiene pe suprafața materialului, dar și riscul accelerat de acumulare a unor produși toxici de oxidare, generați de degradarea materialului de ambalare, precum alcooli și cetone, reprezintă probleme majore de siguranță alimentară care necesită identificarea și utilizarea unor aditivi care să ofere protecție împotriva îmbătrânirii materialului polimeric de bază. În plus, alimentele ușor perisabile, dar și cele depozitate pe termen îndelungat, necesită ambalaje adecvate din punct de vedere al durabilității și a stabilității chimice, având comportare corespunzătoare în raport cu condițiile de mediu, în special cu stabilitate termică și stabilitate la oxidare ridicate.

La ora actuală există diverse metode pentru îmbunătățirea stabilității materialelor polimerice folosite pentru ambalajele alimentare, însă metode precum aditivarea materialului cu antioxidanți de sinteză (Brodowska și colab., 2019, Wang și colab., 2020) sau cu extracte din plante (Zaharescu și colab., 2014, Masek și colab., 2019) sunt variantele preferate față de alte metode de stabilizare. Aditivii uzuali cu rol de stabilizare a polimerilor sunt antioxidanți fenolici, stabilizatori de tip fosfați, compuși cu sulf și compuși aminici (Reingruber, 2010). O mare parte dintre acești aditivi au devenit însă destul de controversați în ultima perioadă, punându-se tot mai mult accent pe riscurile pe care ei le exercită asupra sănătății umane și asupra mediului. Antioxidanții naturali deschid noi orizonturi în aditivarea materialelor

polimerice, dovedindu-se a fi soluții de stabilizare eficiente și nedăunătoare. În prezent, cei mai promițători candidați pentru stabilizarea naturală a materialelor polimerice sunt carotenoizii, flavonoidele și alte structuri fenolice sau polimeri fenolici precum lignina (Kirschweng, 2017).

În ciuda abundenței algelor marine și a diverselor lor aplicații pentru industria farmaceutică, cosmetică, alimentară, acestea nu sunt încă utilizate ca aditivi de protecție împotriva degradării în fabricarea materialelor de ambalaje, deși nivelul ridicat de antioxidanți din compoziția lor ar putea aduce certe beneficii industriei de ambalaje alimentare și siguranței consumatorului.

Adăugarea de pulberi microalgale în procesul de producție al materialelor polimerice organice cu scopul de a întârzia degradarea polimerului în timpul utilizării nu a fost studiată și aplicată la fabricarea materialelor polimerice destinate industriei de ambalaje alimentare, deși microalgele prezintă un mare interes științific și economic în special în domeniul industriei biocombustibililor de generația a treia (Gupta, 2019), precum și în cel al produselor farmaceutice și cosmetice. Directionarea interesului mediului științific pentru implementarea unor tehnologii ecologice de îmbunătățire a calității materialelor polimerice destinate ambalajelor prin utilizarea microalgelor ca aditivi în scop de stabilizare a structurilor polimerice este pe deplin justificată de abundența compușilor cu caracter antioxidant în compoziția microalgelor bogate în polifenoli, vitamine, carotenoizi și alți compuși activi, de disponibilitatea materiei prime algale și de caracterul sigur al acesteia, putând aduce industriei ambalajelor alimentare multiple beneficii economice și de protejare a sănătății consumatorului. Relația dintre performanțele unui material în ceea ce privește rezistența sa la degradare sub acțiunea factorilor de mediu și predicția duratei de viață a materialului este esențială și poate da informații importante în aplicații specifice în condiții de supraexpunere la factori de degradare precum căldură, radiații UV, umiditate etc.

Tipurile și cantitățile de compuși antioxidanți din compoziția microalgelor sunt influențate de condițiile de creștere, recoltare și procesare ale acestora. Diverși compuși chimici din compoziția unor specii de microalge au dovedit capacități antioxidante ridicate, respectiv potențial de stabilizare crescut a substanțelor, cu aplicare și beneficii în scopuri medicale. Acești compuși sunt în principal polifenoli și carotenoide, carbohidrați și polizaharide sulfatate, proteine algale, grăsimi, uleiuri esențiale, vitamine și diverși compuși organici volatili cu rol de stabilizare a structurilor chimice și a biopolimerilor (Rajasekar, 2019; Soni 2017; de Marco 2014).

Comparativ cu materialul polimeric neaditivat, pe lângă creșterea stabilității structurilor macromoleculare prin intermediul unui aditiv ecologic microalgal care se găsește din abundență în natură și este disponibil comercial la prețuri de cost accesibile, materialul polimeric modificat prezintă în plus avantajul unei compoziții și texturi care nu implică riscuri în manipularea obiectelor și a materialelor destinate ambalării produselor alimentare, nici nu generează emisii de compuși dăunători în caz de depozitare îndelungată a produselor ambalate. Incorporarea pulberilor de microalge în compoziția materialelor termoplastice cu aplicații în tehnologia ambalajelor, în special în domeniul alimentar, este o soluție viabilă, deoarece acest adaos este perfect compatibil cu masa polimerică, este stabil din punct de vedere termic, este ușor de obținut la un preț competitiv și este netoxic.

Dezavantajele soluțiilor existente constau în aceea că: majoritatea aditivilor uzuali de sinteză sunt molecule mici, având mase moleculare mai mici de 1000 u.a., fiind demonstrat că moleculele de aceste dimensiuni difuzează prin lanțurile compușilor

macromoleculari ale polimerului din care este confecționat ambalajul și pot fi astfel transferate în produsul alimentar cu care este în contact. Prin urmare, materialele plastice stabilizate cu aditivi chimici de sinteză pot reprezenta o sursă de contaminare a produsului ambalat. Toxicitatea acestor compuși odată ingerați poate exercita o serie de riscuri asupra sănătății umane și animale, iar impactul negativ asupra mediului este un alt dezavantaj major, întrucât majoritatea aditivilor de sinteză nu sunt biodegradabili, fiind poluanți pentru mediu (Torkelson and Iyer, 2017, Patent no. US 2017/0058.108A1). Din aceste motive mulți dintre aditivii uzuali de sinteză au impuse restricții de concentrație, necesitând teste de determinare a concentrației lor în produsul alimentar după expunere pentru evaluarea gradului de migrare și a nivelului de contaminare, ceea ce implică costuri suplimentare pentru producător (Nerin, 2016). Totodată, limitele impuse fac ca producătorii să opteze pentru utilizarea mai multor tipuri de aditivi, astfel putând genera compuși de degradare suplimentari periculoși. În ceea ce privește utilizarea de aditivi de stabilizare naturali, sau identic naturali, aceștia se dovedesc a fi o alternativă eficientă de stabilizare a materialelor polimerice, însă obținerea lor în formă pură se realizează la costuri de producție mult mai ridicate față de aditivii uzuali de sinteză, indiferent dacă se utilizează extracția din materiale vegetale sau sinteza chimică (Kirschweg, 2017).

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este aceea că permite obținerea unui material polimeric pe bază de poliolefină tip terpolimer etilen-propilen-dienic, având stabilitate crescută la oxidare prin aditivarea acestuia cu o pulbere microalgă de *Spirulina platensis* sau *Chlorella vulgaris*, materialul polimeric aditivat fiind utilizabil în industria ambalajelor alimentare, conferind pe lângă proprietățile fizico-mecanice îmbunătățite ale materialului polimeric o bună biocompatibilitate între aditivul microalgal și produsele alimentare ambalate, transportate și depozitate. Absența totală a oricăror efecte nocive, precum și consecințele favorabile ale difuziei materialului antioxidant în produsele ambalate intră sub incidența aspectului tehnic a problemei securității alimentare și a eliminării toxicității produselor stabilizate. Invenția propusă reprezintă un mod eficient de valorificare a potențialului aplicativ al biomaselor algale și oferă o soluție viabilă pentru extinderea duratei de viață a materialelor polimerice de tip termoplaste în condiții severe de utilizare.

Avantajele soluției propuse sunt următoarele:

- adaosurile de microalge conferă polimerului o stabilitate termică foarte mare, mai ales la temperaturi de până la 100 °C;
- prin utilizarea materialului polimeric aditivat cu microalge la fabricarea de ambalaje alimentare, în cazul migrării unor compuși algali în aliment, aceștia nu pun în pericol siguranța consumatorului întrucât pulberile de microalge sunt foarte bine tolerate de corpul uman, dovada fiind larga lor utilizare în industriile alimentară și farmaceutică;
- spre deosebire de antioxidanții de sinteză implicați în mod tradițional în îmbunătățirea durabilității termoplastelor, ale căror produse de degradare aparțin clasei chinonelor ce sunt produse cancerigene, pulberile microalgale prezintă un aport benefic asupra organismului uman;
- pulberile microalgale nu conțin urme de compuși toxici care pot exista în materialele de sinteză ca urmare a procedurii aplicat în procesul de producție implicând antioxidanții de sinteză;
- pulberile microalgale se obțin la costuri de producție mai avantajoase față de aditivii naturali sau identic naturali obținuți prin sinteză și utilizabili pentru stabilizarea materialelor polimerice;

- obținerea și utilizarea pulberilor microalgale pentru această aplicație nu implică procese tehnologice care să impurifice materia primă sau care să fie poluante pentru mediu;
- pulberile microalgale cu proprietăți stabilizatoare provin din mediul natural, ceea ce le conferă o rezistență crescută la acțiunea fotochimică al luminii, rezistență ce lipsește în cazul antioxidantilor fenolici de sinteză;
- materialul polimeric stabilizat prin aditivarea cu microalge are biocompatibilitate crescută și exercită presiune mai mică asupra mediului comparativ cu polimerul aditivat cu compuși sintetici și toxici;
- microalgele au în compoziție o serie de antioxidanți, exercitând astfel asupra materialului un efect sinergic antioxidant și având compatibilitate crescută față de diferite tipuri de polimeri.

În continuare se dă un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figurile 1-3 care reprezintă:

- Fig. 1 - Variația oxidabilității, măsurată prin valori de transmitanță pe probe neiradiate de polimer EPDM modificat cu microalge;
- Fig. 2 - Curbe de chemiluminescență izotermă înregistrate pe probe de EPDM cu diferite consistențe de stabilizare. Testarea a fost efectuată în condiții oxidante (aer);
- Fig. 3 - Curbe de chemiluminescență neizotermă înregistrate pe probe de EPDM cu diferite consistențe de stabilizare. Testarea a fost efectuată în condiții oxidante (aer).

Polimerul etilen-propilen-dienic (EPDM) cu un conținut inițial de dienă de 5% (procente de masă) de tip 5-ethylidene 2-norbornene și cu raportul etilenă: propilenă de 2:1 a fost folosit pentru prepararea probelor de material polimeric aditivat. După trecerea polimerului în soluție de cloroform, pudra de microalgă (*Chlorella vulgaris* sau *Spirulina platensis*) a fost adăugată în proporție de 1-10 % din masa polimerului într-un volum de soluție inițială de 25 ml. Prin evaporarea a 10 ml din fiecare soluție s-au obținut filme de material care s-au investigat prin spectrometrie FTIR în vederea evaluării evoluției maximelor de vibrație caracteristice grupărilor carbonil și hidroxil. Stabilitatea termică a probelor a fost testată pe un spectrometru de chemiluminescență folosind o metodologie izotermă, respectiv una neizotermă. Pentru determinările de chemiluminescență (CL) izotermă s-au ales temperaturi de testare în intervalul 150-190 °C, având în vedere vitezele diferite de oxidare în funcție de temperatură. Pentru înregistrarea spectrelor de chemiluminescență neizotermă, probele au fost supuse unui proces de încălzire, cu viteze prestabilite de creștere a temperaturii de maximum 15 °C min⁻¹.

Pentru determinarea influenței microalgei asupra stabilității polimerului, îmbătrânirea probelor s-a realizat atât prin iradiere gama la doze de până la 135 kGy, cât și prin cicluri termice alternante (3 ore la 180 °C, urmate de 3 ore de repaus la temperatura camerei).

În imaginea din figura 1 se observă aportul decisiv al adaosurilor de microalge *Chlorella vulgaris* sau *Spirulina platensis*, la inhibarea oxidării substratului polimeric, inhibând atât formarea produșilor hidroxilici de degradare, cât și cea a compușilor conținând funcția carbonil.

În figura 2 sunt prezentate curbele de chemiluminescență înregistrate pe probe de EPDM aditivat cu pulbere de *Chlorella vulgaris*, respectiv *Spirulina platensis*. Oxidarea substratului polimeric are loc foarte rapid în proba nestabilizată, iar comportamentul la degradarea oxidativă a probelor conținând pulberi de microalge este net superior celui ilustrat de proba martor, chiar în condiții de degradare avansată obținută prin expunerea probelor la acțiunea radiațiilor gama la o doză de 25 kGy.

În figura 3 sunt redate spectrele de chemiluminescență neizotermă care demonstrează capacitatea pudrelor de microalge, *Chlorella vulgaris* sau *Spirulina platensis*, de a micșora semnificativ gradul de degradare al polimerului de bază, EPDM, la temperaturi mai mari de 40 °C. Eliminarea maximului de oxidare de la temperatura de 100°C caracteristic apariției hidroperoxizilor ca intermediari în mecanismul de degradare oxidativă a materialelor termoplastice pe baza de hidrocarburi și scăderea evidentă a emisiei de chemiluminescență la temperaturi mai mari, pornind de la 215 °C, sunt dovezi concludente pentru demonstrarea efectului relevant de împiedicare a îmbătrânirii materialelor polimerice termoplastice prin degradare oxidativă. Aceste argumente sunt valabile și în condițiile unui proces de degradare accelerată, produsă prin expunerea materialelor la acțiunea radiațiilor ionizante. Eficiența de stabilizare este relevantă atât de micșorarea vitezei de oxidare, cât și de diminuarea cantităților de hidroperoxizi la diferite temperaturi, ceea ce conduce la o acțiune de păstrare a stării de stabilitate pe o perioada mai lungă de timp în raport cu materialul de bază nestabilizat.

Procedeul de îmbunătățire a duratei de viață a materialelor polimerice prin adăudarea în compoziția de fabricație a unor pulberi de microalge (*Chlorella vulgaris* sau *Spirulina platensis*) este o noutate în domeniul prelucrării materialelor polimerice termoplaste. Această invenție este o alternativă viabilă la folosirea antioxidantilor de sinteză care sunt dăunatori sănătății populației. Realizarea unui astfel de material polimeric EPDM aditivat cu microalge *Chlorella vulgaris* sau *Spirulina platensis* accede extinderii procedului pentru alte materiale analoage sau similare și conferă un grad ridicat de biocompatibilitate în raport cu factorul uman care le produce și le utilizează. Rezultatele investigațiilor de laborator demonstrează faptul că introducerea pulberilor de microalge *Chlorella vulgaris* sau *Spirulina platensis* în rețeta de producere a polimerului etilen-propilen-dienic este o garanție a stabilității materialului în condiții de îmbătrânire accelerată și o soluție ecologică pentru un mediu mai curat, pentru o clasă superioară de materiale cu rezistență îmbunătățită la acțiunea degradativă a factorilor climatici.

Revendicare

Material polimeric pe bază de poliolefină tip terpolimer etilen-propilen-dienic (EPDM) și procedeul de obținere caracterizate prin aceea că polimerul are un conținut de dienă de 5% (procente de masă) de tip 5-ethylidene 2-norbornene și raportul etilenă: propilenă de 2:1, utilizând ca aditivi de stabilizare biomasă microalgă de *Chlorella vulgaris* sau *Spirulina platensis*, materialul fiind obținut sub formă de film prin trecerea polimerului EPDM în soluție de cloroform, pudra de microalgă *Chlorella vulgaris* sau *Spirulina platensis* fiind adăugată în proporție de 1-10 % din masa polimerului într-un volum inițial de soluție polimer solubilizat de 25 ml, prin evaporarea soluției obținându-se filme de material polimeric aditivat având grosimea de 50-150 micrometri, sau plăci de polimer cu grosimea dorită, materialul având rezistență fizico-mecanică îmbunătățită demonstrată prin investigații de chemiluminescență și spectroscopie de infraroșu în domeniul de temperatură 25 °C -190 °C, a unor probe de material polimeric aditivat, testat înainte și după expunerea lor la radiații gama la doze de până la 135 kGy.

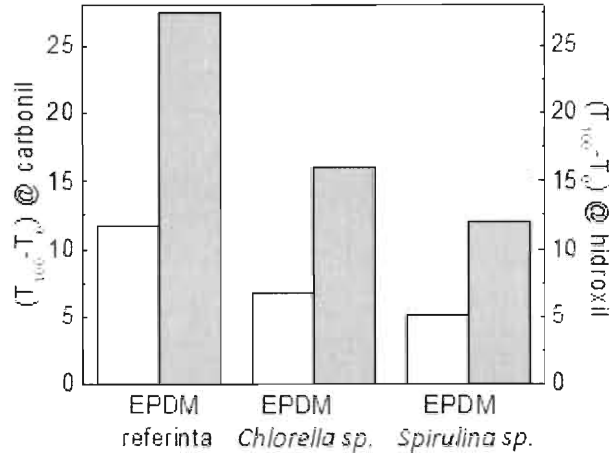


Figura 1

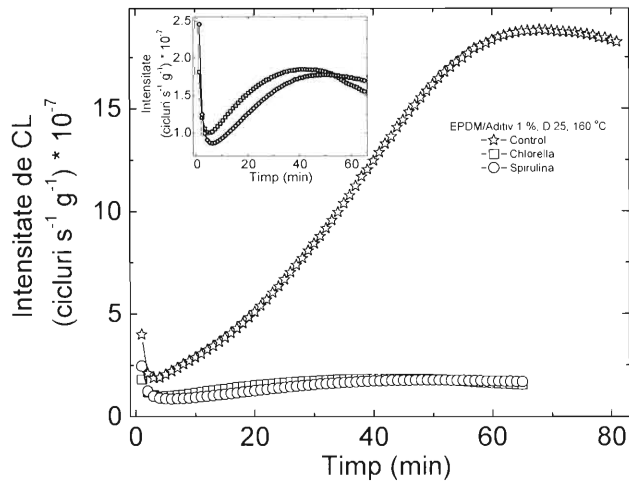


Figura 2

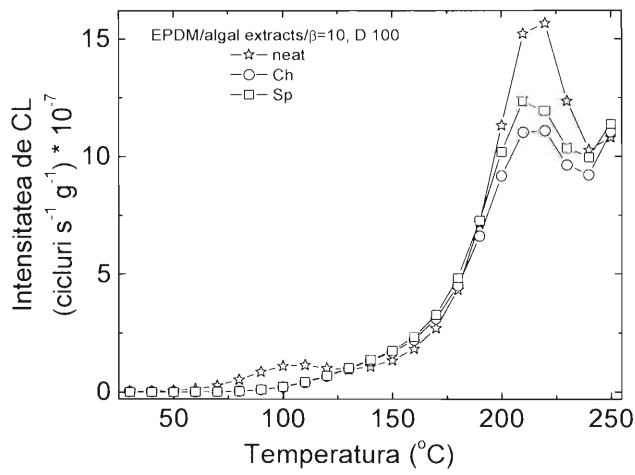


Figura 3