



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00703

(22) Data de depozit: 02/11/2022

(41) Data publicării cererii:  
30/05/2024 BOPI nr. 5/2024

(71) Solicitant:  
• MEDACRIL S.R.L., STR. CARPAȚI NR.8,  
MEDIAȘ, SB, RO

(72) Inventatori:  
• BLĂJAN OLIMPIU, STRADA TEILOR  
NR.11, MEDIAȘ, SIBIU, RO;

• VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,  
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,  
B, RO;  
• NEAMȚU CONSTANTIN,  
STR. SOLD. CROITORU VASILE NR. 5,  
BL. 3, SC. A, ET. 7, AP. 42, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• BOMBOȘ DANIEL, CALEA CRÂNGAȘI,  
NR.9, BL.5, AP.30, SECTOR 6, BUCUREȘTI,  
B, RO

(54) COMPOZIȚIE POLIMERICĂ BIODEGRADABILĂ  
PENTRU AMBALAJE ALIMENTARE ȘI PROCEDEU  
DE OBTINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o compoziție polimerică biodegradabilă utilizată pentru realizarea ambalajelor alimentare și la un procedeu de obținere a acesteia. Compoziția conform invenției este constituită din următoarele elemente exprimate în procente masice: 60...90% acid polilactic cu masa moleculară ridicată, 5...25% ulei de sămburi de struguri și/sau esteri ai acizilor grași din uleiul de sămburi cu alcoolii grași C<sub>10</sub> - C<sub>14</sub>, 5...25% plastifiant biodegradabil cu proprietăți antioxidante, 5...15% tescovină de struguri, liofilizată și măcinată, ca filler și compus cu proprietăți antioxidante, 2...3% agenți tensioactivi biodegradabili și 1...7% uleiuri esențiale cu proprietăți antimicrobiene luate singure sau în amestec, adsorbite pe diatomită calcinată și fin măcinată. Procedeu conform invenției are următoarele etape de realizare:

a) amestecul polilactic granule sau pudră se topește la o temperatură cuprinsă între 160...180°C și se amestecă în topitură cu plastifiantul poliesteric, într-un amestecător cu șnec, timp de 5...10 min. la o viteză de rotație cuprinsă între 50...70 rot/min.,

b) în amestec se adaugă nanomaterialul bazat pe tescovină liofilizată și măcinată amestecându-se în aceleași condiții de lucru,

c) peste amestecul obținut se adaugă uleiurile volatile adsorbite în prealabil pe diatomita calcinată și măcinată la dimensiuni corespunzătoare și

d) după omogenizarea amestecului, acesta se presează la cald la o temperatură cuprinsă între 170...180°C cu o presiune de 140...150 bari și se trage în folii de dimensiuni adecvate în vederea obținerii ambalajelor cu ajutorul echipamentelor specifice de termoformare.

Revendicări: 5

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).



## COMPOZITIE POLIMERICA BIODEGRADABILA PENTRU AMBALAJE ALIMENTARE SI PROCEDEU DE OBTINERE

Inventia se refera la compozitie polimerica biodegradabila pentru ambalaje alimentare si procedeu de obtinere a acesteia.

Incepând cu jumătatea secolului trecut, materialele plastice au devenit mărfuri integrate în toate aspectele vieții noastre de zi cu zi. Avantajele proprietăților lor fizice, cum ar fi faptul că sunt ușoare, realizate cu procese de fabricație la temperatură scăzută și cu o gamă largă de proprietăți optice, mecanice, de umectare și de barieră, au permis materialelor plastice să domine numeroase aplicații, de la agricultură și automobile la îmbrăcăminte și industria high-tech. Cea mai largă utilizare a materialelor plastice o reprezintă ambalajele, unde acestea reprezintă mai mult de 39% din volumul lor total în Uniunea Europeană, din care aproximativ jumătate se adresează ambalării de alimente.

Actualmente, ambalajele din plastic pentru alimente sunt văzute ca indispensabile pentru conservarea alimentelor, oferind mai multe avantaje, inclusiv o durată de viață extinsă a alimentelor, care are ca rezultat reducerea deșeurilor. Materialele plastice comune utilizate în ambalajele alimentare includ poliolefine, poliesteri, poliamide, policlorură de vinil etc., toate fiind materiale derivate din petrol. Cu toate acestea, pe lângă impactul pozitiv al utilizării plasticului în ambalajele alimentare, ambalajele de plastic reprezintă cel mai mare risc pentru poluarea mediului. Această problemă poate fi abordată și rezolvată prin dezvoltarea și utilizarea materialelor polimerice verzi și biodegradabile, care reprezintă astăzi mai puțin de 1% din piața materialelor plastice.

Pe plan mondial sunt întreprinse cercetări intense pentru dezvoltarea de ambalaje specifice care să prezinte, concomitent, proprietăți mecanice, termice, optice și de barieră corespunzătoare pentru conservarea integrală a calității produsului alimentar ambalat. În același timp, materialele utilizate pentru ambalarea alimentelor trebuie să aibă certe proprietăți antibacteriene și antioxidante, fără a afecta în vreun fel calitatea alimentului ambalat. În urma cercetărilor efectuate, au fost dezvoltate sisteme "active" de ambalare a alimentelor proaspete alterabile, pe bază de materiale polimerice biodegradabile în care au fost încorporați o serie de 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 condiții de refrigerare moderată.

Unul dintre cele mai utilizate bioplastice în ambalaje este acidul polilactic (PLA). PLA este un poliester alifatic, derivat din surse regenerabile, cum ar fi porumbul și sfecla de zahăr; este reciclabil și biodegradabil. În plus, este considerat sigur și netoxic. PLA este potențial degradabil în sol, compost sau în corpul uman prin hidroliză. În urma acestui proces degradativ, după 40-60 de zile la temperaturi de 50-60°C, PLA este hidrolizat în molecule mici (oligomeri, dimeri, monomeri). Acești compuși sunt apoi degradați în CO<sub>2</sub> și H<sub>2</sub>O de către microorganismele din compost sau din sol. 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. Din aceste considerente, ambalajele pe bază de PLA sunt considerate ca materiale sigure atât din punct de vedere alimentar cât și pentru protecția mediului înconjurător, iar utilizarea PLA în această direcție cunoaște o amploare deosebită.

Cu toate acestea, proprietățile mecanice slabe, în comparație cu unii polimeri petrolieri convenționali, și proprietățile de barieră scăzute limitează utilizarea sa pe scară largă. Strategia



urmată pentru a aborda aceste limitări este amestecarea PLA cu alți polimeri sau umpluturi de întărire (fileri). De exemplu, amestecuri de PLA cu poli( $\epsilon$ -caprolactonă) (PCL) sau poli(3-hidroxi-butirat) au fost utilizate pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice. În plus, talcul și montmorillonitul au fost, de asemenea, utilizați ca agenți de întărire și pentru ameliorarea proprietăților de barieră.

Agenții antimicrobieni adăugați la materialele polimerice de ambalare pot fi de natura anorganică sau organică. Principalii agenți antimicrobieni anorganici utilizați constau în o serie de nanomateriale bazate pe Ag, Cu, Zn, cu proprietăți biocide recunoscute și care pot fi compatibilizați cu materialul polimeric fără a afecta semnificativ proprietățile fizico-mecanice ale acestuia. Ca și agenți antimicrobieni de natură organică, cei mai des utilizați sunt chitosanul, nisinul, precum și o serie de uleiuri esențiale extrase din plante, precum rozmarin (*Rosmarinus officinalis*), oregano (*Origanum vulgare*), salvia (*Salvia officinalis*), etc.). Acțiunea antimicrobiană a acestor agenți este atribuită unor clase de compuși care constituie fracțiunea volatilă, cum ar fi: hidrocarburile terpenice, terpeni oxigenați, aldehide, cetone și esteri, acidul carnosic, carnosol, acid rozmarinic, sau alți compuși, precum: timol (conținut în cimbru sau oregano), carvacrol, anisol, eugenol, etc.

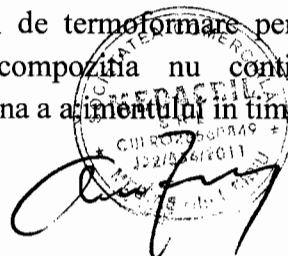
Compozitiile polimerice biodegradabile, antimicrobiene, pentru ambalaje active alimentare au constituit obiectul multor brevete de invenție publicate în ultimii douăzeci de ani.

Astfel, se cunoaște Cererea de brevet **US2016325911 A1** care descrie o compoziție antimicrobiană pentru ambalarea produselor alimentare constituită din: salicilaldehidă; carvacrol, timol sau un amestec al acestora; iar în unele variante alte componente și excipienți lipsite de orice activitate antimicrobiană destinată pentru acoperirea activă a ambalajului alimentar.

Se cunoaște de asemenea din cererea de brevet **WO 2004056214 A2** 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.

Cererea de brevet **US2016325911 A1** descrie 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.

Brevetul **US8188185B2** descrie o compoziție de folie de ambalare biodegradabilă formată dintr-un amestec care conține amidon termoplastice și acid polilactic. Folia include un amestec care cuprinde cel puțin un amidon termoplastice într-o cantitate de la aproximativ 10% până la aproximativ 60% din amestec, cel puțin un acid polilactic într-o cantitate de la aproximativ 1% în greutate până la aproximativ 30% din amestec, cel puțin un copoliester alifatic-aromatic într-o cantitate de la aproximativ 20% până la aproximativ 70% din amestec și cel puțin o umplutură într-o cantitate de la aproximativ 1% până la aproximativ 25% al amestecului, în care raportul dintre procentul în greutate totală al copoliesterului alifatic-aromatic și amidonului termoplastice la procentul în greutate totală al acidului polilactic și al umpluturii este de la 4 la aproximativ 10. Deși oferă o combinație bună de biodegradabilitate/reînnoire și rezistență crescută la tracțiune, acidul polilactic este, de asemenea, relativ rigid și poate avea ca rezultat pelicule care au o rigiditate relativ mare (de exemplu, modul mare de elasticitate) și o ductilitate scăzută. De asemenea amestecul conține și un material de umplutură (filer). Datorită naturii sale rigide, cantitatea de umplutură poate fi ajustată cu ușurință pentru a regla fin amestecul la gradul dorit de ductilitate (de exemplu, alungirea vârfului) și rigiditate (de exemplu, modulul de elasticitate). Dezavantajul compoziției este dat de faptul că ambii colimeri sunt rigizi și nu prezintă bune proprietăți de termoformare pentru realizare de ambalaje pentru alimente alterabile. De asemenea, compoziția nu conține componente antimicrobiene care să evite o alterare/contaminare microbiană a alimentului în timpul pastrării.



Se cunoaște din brevetul **EP 1657181 B1** obținerea unui ambalaj antimicrobian prin acoperirea unui substrat din nitroceluloză, acriilați 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 cererea de brevet **WO 2010057658 A9** 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 scara redusă, cu ajutorul solvenților organici, iar extractele naturale și amestecurile cu proprietati biocide sunt volatile la temperatura de lucru.

De asemenea, din cererea de brevet **WO 2015026313 A1** se cunoaște o structură laminată metalizată pentru obținerea de ambalaje alimentare rigide, formată din două straturi de material plastic termoformabil, constând în 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 termoplastic termoformabil și o cavitate încastrată care este în contact cu suprafața alimentelor. Prin compoziția sa, ambalajul respectiv nu rezolvă problema materialelor plastice nebiodegradabile.

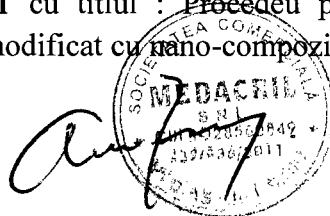
De asemenea, brevetul **US 8828516 B2** descrie materiale pentru ambalaje a alimentelor care sunt utile pentru produsele comerciale pentru a extinde prospețimea și pentru a păstra integritatea și perioada de valabilitate a alimentelor ambalate. Materialele de ambalare a alimentelor menționate utilizează o structură neșesută biodegradabilă și/sau compostabilă, (de preferat din fibre de acid polilactic), împreună cu unele forme de agent antimicrobian și/sau antifungic constând din specii pe bază de argint sau argint metalic, care distrug microbii care altfel ar altera alimente.

Dezavantajul utilizării acestui tip de ambalaj constă în existența riscurilor de sănătate asociate cu folosirea nanoparticulelor de argint sau alte metale, 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).

Se cunoaște de asemenea din cererea de brevet **RO132659A2**, o serie de biocompozite polimerice pentru ambalaje alimentare constituite dintr-un amestec format din acid polilactic 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 ca agent antimicrobian, 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 de îmbunătățire a proprietăților de barieră BYP P-4101 0,5-3% și HPS 0-2% (procentele fiind exprimate în procente în greutate).

Brevetul European **EP 3.440.941 A1** : "Compoziție polimerică biodegradabilă, antimicrobiană și antioxidantă din frunzele de mirt", descrie o compoziție polimerică destinată fabricării ambalajelor alimentare active, compusă dintr-un polimer, selectat dintre acid polylactic, polihidroxibutirat polihidroxibutirat-co-valerat și policaprolactonă, care conține frunze ale plantei mirt (Myrtus Communis) ca sursă de polifenoli-compusi naturali cu activitate antioxidantă și antimicrobiană, și uleiuri vegetale din grupa : ulei de măsline, floarea soarelui, avocado, soia, leciinade soia singure sau în amestec, ca plastifianți în compoziția polimerică.

Se cunoaște, de asemenea, Brevetul **EP 3.922.667 A1** cu titlul : **Procedeu pentru obținerea ambalajelor alimentare active pe baza de acid polylactic modificat cu nano-compozite** " care descrie



obținerea unor ambalaje active alimentare pe baza de acid polylactic aditivat cu 0,4-4% nano-compozite din clasa TiO<sub>2</sub>-Ag-grafene (GN) și CaCO<sub>3</sub> ca filler.

**Problema tehnică** pe care o rezolvă prezenta invenție este aceea ca propune o **o compoziție polimerică biodegradabilă pe baza de acid polilactic (PLA)** aditivat cu plastifianți și filleri, destinată obținerii ambalajelor alimentare active, **caracterizată prin aceea că** este constituită în totalitate din compuși biodegradabili și valorifică subprodusele rezultate la fabricarea vinului și anume : plastifiant biodegradabil – ulei de samburi de struguri și/sau esteri ai acizilor grași C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> din uleiul de samburi de struguri, tescovina de struguri, liofilizată și macinată, cu proprietăți antioxidante- ca filler ; agenți tensioactivi biodegradabili, și uleiuri esențiale cu proprietăți antimicrobiene adsorbite pe diatomita calcinată și fin macinată.

Este obiectul prezentei invenții **compoziția polimerică biodegradabilă**, destinată obținerii ambalajelor alimentare active, **caracterizată prin aceea că** este constituită din acid polilactic cu masa moleculară ridicată, în proporție de 60-90%; plastifiant biodegradabil obținut din ulei de samburi de struguri, în proporție de 5-25% ; tescovina de struguri, liofilizată și macinată, ca filler și compus cu proprietăți antioxidante, în proporție de 5-15%; agenți tensioactivi biodegradabili, în proporție de 2-3% și uleiuri esențiale cu proprietăți antimicrobiene ( uleiuri de oregano, cimbru și scorțișoară, singure sau în amestec), în proporție de 1-2%, adsorbite pe diatomita calcinată și fin macinată.

Este un alt obiect al prezentei invenții **procedeul de obținere a compoziției polimerice biodegradabile pentru ambalaje alimentare, caracterizat prin aceea că** cuprinde următoarele etape specifice de realizare:

- acidul polilactic granule sau pudră se topește la o temperatură de 160...180 °C, și se amestecă în topitură cu plastifiantul poliesteric - ulei de samburi de struguri și/sau esteri ai acizilor grași C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> din uleiul de samburi de struguri, într-un amestecător cu șneac, la un timp de amestecare de 5...10 minute și o viteză de rotație a șneacului de 50..70 rotații pe minut;

- se adaugă nanomaterialul reprezentat de tescovina liofilizată și macinată în amestecătorul cu șneac, în aceleași condiții de lucru;

- se adaugă uleiurile volatile, cu activitate antimicrobiană, adsorbite în prealabil pe diatomita calcinată și macinată la dimensiuni nanometrice;

- după omogenizarea amestecului, acesta se presează la cald la 170...180°C și o presiune de 140...150 bari, și se trage în folii de dimensiuni adecvate în vederea termoformării ambalajelor cu ajutorul echipamentelor specifice de termoformare.

Este un alt obiect al prezentei invenții **utilizarea ca plastifiant a uleiului de samburi de struguri și/sau a amestecului de esteri C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> ai acizilor grași din uleiul de samburi de struguri**, obținuți prin reacția de transesterificare a esterilor metilici/etilici ai acizilor grași proveniți din uleiul de samburi de struguri, cu alcoolii corespunzători C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>.

**Compoziția** polimerică biodegradabilă pentru ambalaje alimentare active conform invenției, **în latura dezavantajele menționate mai sus prin aceea că** este constituită din 60-90% acid polilactic cu masa moleculară ridicată, 10-15% plastifiant biodegradabil - ulei de samburi de struguri și/sau esteri ai acizilor grași C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> din uleiul de samburi de struguri, 10-15% tescovina de struguri, liofilizată și macinată, utilizată ca filler și compus cu proprietăți antioxidante; 2-3% agenți tensioactivi biodegradabili, 1-2% uleiuri esențiale cu proprietăți antimicrobiene adsorbite pe diatomita calcinată și fin macinată .

**Procedeul** de obținere a compoziției polimerice biodegradabile pentru ambalaje alimentare active, conform invenției, **în latura dezavantajele menționate mai sus prin aceea că** este constituit din următoarele etape de realizare:



- (i) topirea acidului polilactic, granule sau pudra, la o temperatură de 160...180 °C, și amestecarea acestuia în topitură cu plastifiantul biodegradabil obținut din ulei de samburi de struguri, într-un amestecător cu șneac, la un timp de amestecare de 5...10 minute și o viteză de rotație a șneacului de 50..70 rotații pe minut;
- (ii) adăugarea tescovinei de struguri, liofilizată și macinată, ca filler și compus cu proprietăți antioxidante în amestecătorul cu șneac, în aceleași condiții de lucru;
- (iii) adăugarea uleiurilor volatile, cu activitate antimicrobiană, adsorbite în prealabil pe diatomita calcinată și macinată la dimensiuni corespunzătoare;
- (iv) omogenizarea amestecului și presarea acestuia la cald, la temperatura de 170...180°C și presiunea de 140...150 bari, pentru obținerea de folii de dimensiuni adecvate în vederea termoformării ambalajelor cu ajutorul echipamentelor specifice de termoformare.

Procedeu conform invenției prezintă următoarele **avantaje**:

- Realizează o compoziție polimerică, biodegradabilă, antimicrobiană și antioxidantă pentru ambalaje alimentare active, compusă exclusiv din produse naturale obținute prin valorificarea subprodusilor rezultate la fabricarea vinului;
- Realizează utilizarea ca plastifianți în compoziția polimerică a uleiului de samburi de struguri și/sau esterii acizilor grași din uleiul de samburi de struguri cu alcooli grași C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>;
- Realizează utilizarea ca filler în compoziția polimerică, a tescovinei de struguri roșii din soiul Cabernet Sauvignon, uscată prin liofilizare și macinată până la o dimensiune a particulelor de 40 - 60 nm; aceasta asigurând și activitatea antimicrobiană și antioxidantă, prin conținutul propriu de polifenoli, flavonoide și resveratrol;
- Realizează o metodă de protecție a uleiurilor esențiale utilizate în compoziția polimerică în calitate de compusi cu activitate antimicrobiană, prin încapsularea acestora în diatomita de Patarlagele, calcinată și macinată până la dimensiuni de ordinul 25 nm., în vederea minimizării pierderilor compusilor biologici activi, în timpul procesării termice.

**Se prezintă în continuare câteva exemple de realizare a invenției :**

#### **Exemplele 1-7.**

Comportarea amestecurilor în topitura a fost investigată prin utilizarea Plastografului Brabender cu sistem de înregistrare, folosind cuva de amestecare de 50 cm<sup>3</sup>. Timpul maxim de amestecare în topitura a fost de 6 minute în vederea eliminării degradării termice a polimerului iar rotațiile au fost de 60 rpm.

Înainte de prelucrare granulele de acid polilactic PLA s-au uscat în etuva la o temperatură de 60°C timp de 24 ore. Diatomita macinată s-a impregnat cu ulei esențial prin metoda umplerii porilor, într-un rotavapor, la temperatura camerei, la o viteză volumetrică a uleiului de 0,5 ml.h<sup>-1</sup> și o turată de 100 rot/min. PLA-ul și plastifianții s-au amestecat într-un Plastograf Brabender, prevăzut cu o cuva de 50 cm<sup>3</sup>, la turată de 60 rpm, până se atinge temperatura de 170°C, apoi se adaugă tescovina de struguri liofilizată și diatomita impregnată cu ulei esențial, în proporțiile prezentate în tabelul 1. Se continuă omogenizarea compoziției polimerice în topitura timp de 6 min. Formularile experimentale pe baza de PLA, plastifianți și aditivi au fost apoi procesate prin presare la cald, la temperatura de 170 °C, timp de presare 5 minute și presiunea de 150 bari, în vederea obținerii de folii care au fost transformate în caserole pentru produse alimentare printr-un procedeu de termoformare.



**Tabelul 1.** Compozitii ale amestecurilor in topitura conform inventiei

Nr. crt.	PLA, %gr.	Plastifia nt Ulei de samburi de struguri, %gr.	Plastifian t Esteri acizi grasi cu n- decanol, %gr.	Plastifiant Esteri acizi grasi cu n- dodecanol, %gr.	Sabosorb %gr.	Diatomit a, %gr.	Tescovina de struguri liofilizata %gr.	Ulei esential % gr.
<b>Exemplul 1</b>	74,2	7 (ulei struguri)	0	0	4	4,8	8	2(cimbru )
<b>Exemplul 2</b>	78,2	5 (ulei struguri)	0	0	4	4,8	6	2(oregano)
<b>Exemplul 3</b>	81,6	10	0	0	2	2,4	3	1 (cimbru)
<b>Exemplul 4</b>	73,2	15	0	0	3	4,8	2	2(scortisoara)
<b>Exemplul 5</b>	75,0	0	15	0	3	3,5	2	1,5(cimbru)
<b>Exemplul 6</b>	75,0	0	10	5	3	3,5	2	1,5(cimbru)
<b>Exemplul 7</b>	75,0	0	0	15	3	3,5	2	1,5(oregano)

**Exemplul 8. Prepararea plastifiantului pe baza de ulei din samburi de struguri prin transesterificare cu alcoolii grasi C<sub>12</sub> (dodecanol):**

Prepararea plastifiantului pe baza de ulei din sambure de struguri utilizat la realizarea compozitiei polimerice biodegradabile pentru ambalaje alimentare active pornind de la ulei din sambure de strugure, a cuprins 2 etape distincte:

**1. Prepararea esterilor etilici ai acizilor grasi din uleiul de struguri (FAEE).**

Într-o instalație de laborator din sticla, formată dintr-un balon de reacție cu 4 găuri având capacitatea de 500 ml, prevăzută cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electrica, condensator de reflux total, răcit cu agent termic de -20°C, balon colector pentru distilat, se încarcă 180 g ulei de samburi de struguri, cu indicele de saponificare 182 mg KOH/g și indicele de aciditate de 1,4 mg KOH/g (circa 0,2 moli).

Separat, într-un balon de 100 ml, prevăzut cu agitare mecanică, se prepară o soluție etanolică, având o concentrație de 4% KOH, prin dizolvarea sub agitare, la temperatura ambiantă, a 1,1 g KOH în 56 g etanol absolut (1,2 moli), iar soluția respectivă se introduce sub agitare peste uleiul din samburi de struguri din balon. Masa de reacție se menține sub agitare la temperatura de 55-60°C timp de 2 ore, interval în care are loc transesterificarea trigliceridelor din uleiul de samburi de struguri. Se oprește agitarea, iar masa de reacție se transvazează într-o pâlnie de separare, unde se decantează timp de o oră. Se separă stratul inferior, care conține 48 g glicerină brută, de stratul superior ce conține esterii etilici bruți ai acizilor grasi din uleiul din samburi de struguri. Esterii etilici bruți se





introduc într-o coloană de extracție, unde se extrag cu 100 g propilenglicol, la temperatura mediului ambiant (30°C). Se separă prin decantare stratul inferior format din propilenglicolul care a extras impuritățile, de stratul esteric superior, în greutate de 177 g, de puritate 98,8%.

## **2. Prepararea plastifiantului prin transesterificarea esterilor etilici ai acizilor grași din struguri cu alcooli grași C<sub>12</sub>**

Într-o instalație de laborator din sticla, formată dintr-un balon cu 4 gâturi având capacitatea de 500 ml, prevăzută cu agitare acționată electric, termometru, calotă încălzită electric, balon prevăzut cu o coloană de rectificare, asamblată cu un condensator- răcitor, răcit cu agent termic de -20°C, prevăzut cu termometru, balon colector pentru distilat și o pompă de vid, se introduc 112 g dodecil alcool (alcool lauric) puritate 98% (**0,6 moli**). Se pornește agitarea și se introduc în balon 1,3 g hidroxid de potasiu granule 85%, dizolvat în 8 g etanol absolut. Se încălzește masa de reacție până la 110°C și se colectează cca 7,5 g condens etanolic în vasul colector. Condensul etanolic se poate reutiliza la șarjele ulterioare. Spre sfârșitul perioadei de încălzire, se cuplează pompa de vid, pentru completa îndepărtare a etanolului și a apei din sistem, concomitent cu formarea catalizatorului de tip alcoxid.

Peste amestecul din balon se introduc, sub agitare, 177 g esteri etilici ai acizilor grași din ulei din samburi de struguri preparati la pct. 1. Se încălzește sub agitare masa de reacție, menținându-se în intervalul 130...140°C, și o depresiune de 60 torr, prin cuplarea pompei de vid. După cca 360 min, s-au colectat 24 g distilat etanolic. Masa de reacție se răcește 90°C și se îndepărtează catalizatorul prin filtrare. Catalizatorul se poate reutiliza la șarjele ulterioare. Se obțin 262 g esteri de alcool lauric C<sub>12</sub> ai acizilor grași din samburi de struguri, un produs foarte vâscos, cu punct de cristalizare la cca 15,5°C și o puritate de 96,3%, determinată prin analiza GC-MS.

### **Exemplul 9. Prepararea fillerului pe baza de tescovina de struguri rosii:**

Pentru prepararea fillerului necesar producerii compozitiei polimerice biodegradabile pentru ambalaje alimentare active, s-a utilizat ca materie prima tescovina bruta uscata, rezultat in urma **stoarcerii de struguri roșii, din soiul Cabernet Sauvignon**, si a fost liofilizata in liofilizatorul CHRIST ALPHA 1-4 LD<sub>plus</sub> și măcinata până la dimensiunea de 40-60 nm. , conform urmatorului procedeu:

Masa proba bruta = 100,22 g

Conditii de lucru:

Aparat: liofilizator CHRIST ALPHA 1-4 LD.

Conditii: Temp condensator + -56°C;

Vacuum = 0,001 mbari;

Vacuum mbari = -76 (?)

Timp de liofilizare: 48 ore

Masa produs liofilizat = 35,90 g

Umiditate indepartata = 100,22 – 35,90 = 64,32 g

Randament produs liofilizat (uscata) in proba initiala = 35,90/100,22\*100 = 35,82%

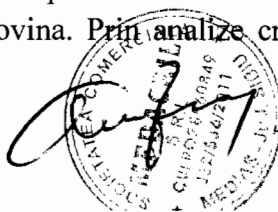
Umiditate initiala = 64,18%

Prelucrarea produsului liofilizat:

- Produsul a fost macinat integral la o moara de laborator cu impact Retsch ZM 200, turatie 5000 rpm, circa 5 minute, si sitat automat prin montarea sitei de 0,25 mm. Are loc o macinare facila, rezultand un produs fin, uscat, neaglomerat.

-masa produs macinat = 35,85 grame.

Analiza cantitativa a continutului de polifenoli, efectuata prin metoda Folin-Ciocalteu arata un continut de polifenoli de 608,2 – 890 mg/100 g tescovina. Prin analize cromatografice au fost





identificati 12 compuși polifenolici din tescovină: acid galic, catechina, acid vanilic, acid cafeic, epicatechina, acid p-coumaric, acid ferulic, acid sinapic, rutin, quercetin, luteolin, și resveratrol, valoarea maxim a conținutului total de compuși polifenolici fiind de 890 mg/100g.

Unele din rețeturile obținute au fost testate în vederea determinării activității antimicrobiene și antioxidante precum și a performanțelor mecanice și de comportament termic.

Rezultatele testelor efectuate pe rețeturile realizate conform Exemplelor 1-7 sunt prezentate mai jos:

### 1. Procesabilitatea pe Plastograful Brabender

Trei probe pe baza de PLA, plastifiant și filleri, corespunzător Exemplelor 1, 3, 5 au fost obținute prin prelucrarea în topitura pe Plastograful Brabender, la temperatura de 170°C, 60 rpm și timp maxim de amestecare 6 minute. Spre comparație s-a folosit proba martor cu PLA simplu. Rezultatele pozitive ale probelor de PLA cu plastifianți și filler pe baza de diatomita și tescovina liofilizată, în raport cu martorul de PLA simplu, sunt prezentate în Figura 1 de mai jos.

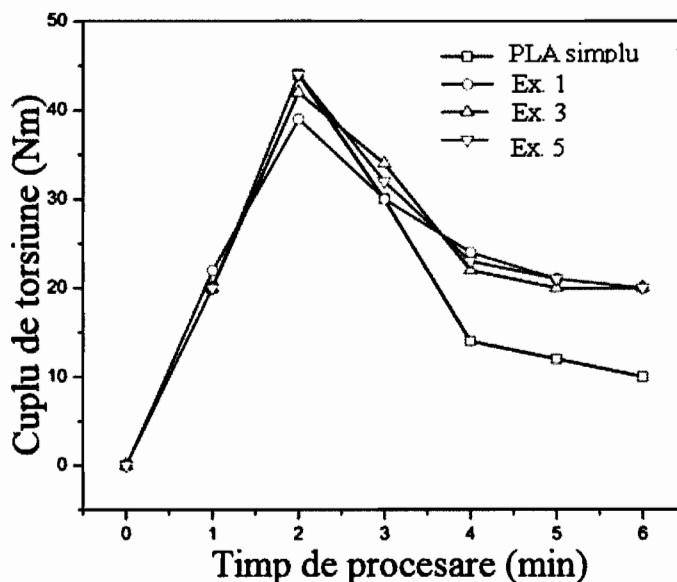


Figura 1. Reprezentarea grafică a cuplului de torsiune în funcție de timpul de amestecare pentru compozitele pe baza de PLA simplu și cu plastifianți conform Ex. 1, 3 și 5 (temperatura de 170°C și 60 rpm)

Din Figura 1 se observă că adăugarea de plastifianți pe baza de ulei din samburi de struguri și filler pe baza de diatomita și tescovina liofilizată, în matricea de PLA plastifiat conduce la creșterea cuplului de torsiune, de la 12 Nm până la valoarea de 21 Nm. Această creștere are ca efect o creștere a vascozității în topitura a amestecurilor cu plastifianți pe baza de ulei din samburi de struguri și filler pe baza de diatomita și tescovina liofilizată față de proba PLA simplu.

## 2. Analiza prin calorimetria diferentia cu scanare (DSC)

In Fig. 2 se prezinta termogramele obtinute prin analiza DSC pentru trei probe pe baza de PLA, plastifiant si filleri, corespunzator Exemplelor 1, 3, 5 PLA/ATBC/CS comparativ cu proba PLA simplu, in domeniul de temperatura 40-175°C, viteza de incalzire de 10°C/min.

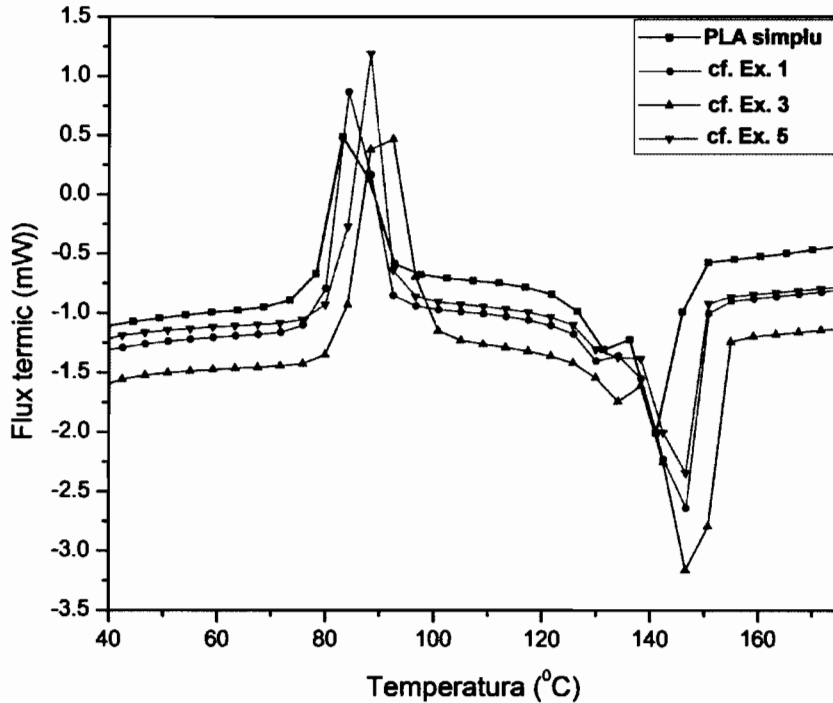


Figura 2. Spectre DSC obtinute pentru probele pe baza de PLA simplu si cu plastifianti conform Ex. 1, 3 si 5

Parametrii termici prezentati in Tabelul 2, temperatura de cristalizare ( $T_{cc}$ ), entalpia de cristalizare ( $\Delta H_{cc}$ ), temperatura de topire (fuziune) ( $T_m$ ), entalpia de topire ( $\Delta H_m$ ) au fost evaluati din peak-urile exoterme si endoterme ale termogramelor, iar gradul de cristalinitate al PLA s-a calculat din entalpia de topire tinand cont de fractia PLA din fiecare amestec.

**Tabelul 2.** Parametrii termici obtinuti din curbele DSC pentru probele pe baza de PLA simplu si PLA plastifiat conform Ex. 1, 3 si 5

Cod proba	$\Delta H_{cc}$ , J/g	$T_{cc}$ , °C	$\Delta H_m$ , J/g	$T_m$ , °C	$X_{c,PLA}$ , %	$X_{c,amestec}$ , %
<b>PLA simplu</b>	24,47	85,37	21,96	143,07 130,78	29,48	23,58
<b>amestec conform Ex. 1</b>	23,24	85,85	22,79	145,88 130,94	30,90	24,47
<b>amestec conform Ex. 3</b>	22,56	90,19	25,81	147,36 133,26	35,72	27,72
<b>amestec conform Ex. 5</b>	19,64	87,88	24,54	145,73 131,94	34,68	26,35

Din Tabelul 2 se observa ca aditia de plastifianti pe baza de ulei din samburi de struguri si filler pe baza de diatomita si tescovina liofilizata, la PLA are ca efect cresterea  $T_{cc}$  si a  $X_c$ . De asemeni s-a gasit ca valoarea  $T_m$  creste usor la probele care contin plastifianti pe baza de ulei din samburi de struguri si filler.

### 3. Permeabilitatea la vapori de apa

Valorile ratei de transmitere a vaporilor de apa pentru probele pe baza de PLA simplu si PLA aditivat cu plastifianti pe baza de ulei din samburi de struguri si filler pe baza de diatomita si tescovina liofilizata, conform Ex. 1, 3 si 5 sunt rediate in Tabelul 3.

**Tabelul 3.** Permeabilitatea la vapori de apa a probelor pe baza de PLA simplu si PLA aditivat cu plastifianti conform Ex. 1, 3 si 5

Nr. Crt.	Cod proba	Rata de transmitere a vaporilor de apa (g/m <sup>2</sup> /24h)
1.	PLA simplu	15,94
2.	amestec conform Ex. 1	23,49
3.	amestec conform Ex. 3	42,50
4.	amestec conform Ex. 5	17,91

### 4. Migrarea in simulanti alimentari

Probele pe baza de PLA simplu, precum si PLA aditivat cu plastifianti pe baza de ulei din samburi de struguri si filler pe baza de diatomita si tescovina liofilizata, conform Ex. 1, 3 si 5 au fost testate prin metoda de imersie totala in 2 simulanti alimentari. S-au utilizat cate 4 epruvete cu dimensiuni de (10x10x0,2) cm pentru fiecare simulant. Rezultatele obtinute sunt prezentate in Tabelul 4.

**Tabelul 4.** Migrarea globala pentru probele pe baza de PLA simplu si PLA aditivat cu plastifianti conform Ex. 1, 3 si 5

Cod proba	Migrare globala, mg/dm <sup>2</sup>		Impus
	<i>Simulant alimentar: 3% acid acetic Conditii de testare: 10 zile la 40°C</i>	<i>Simulant alimentar: 10% etanol Conditii de testare: 10 zile la 20°C</i>	
PLA simplu	0,9 ± 0,1	~ 4	< 10 mg/dm <sup>2</sup>
amestec conform Ex. 1	8,3 ± 0,4	~ 2,2	
amestec conform Ex. 3	7,6 ± 1,1	~ 3,0	
amestec conform Ex. 5	8,7 ± 1,4	~ 2,5	

Din datele din Tabel se observa ca atat proba de PLA simplu cat si si probele de PLA aditivat cu plastifianti pe baza de ulei din samburi de struguri si filler pe baza de diatomita si tescovina liofilizata, conform Ex. 1, 3 si 5 se incadreaza in prevederile legale din punct de vedere al migrarii globale in simulanti alimentari utilizati.



## 5. Caracterizarea receptorilor prin determinari mecanice

Proprietățile mecanice au fost determinate la o temperatură de 23°C conform ISO 4049. Eșantioanele utilizate in teste au avut forma dreptunghiulara cu grosimea de 2 mm, înălțime de 2 mm, lungime de 25 mm.

Valorile rezistenței la încovoire sunt prezentate in tabelul 5.

**Tabelul 5.** Rezultatele obtinute in urma testului de încovoire

Proba	Sarcina maximă suportată (N)	Modulul Young la încovoire (MPa)	Efortul maxim de încovoire la sarcina maximă (MPa)	Elongația (mm)
<b>Exemplul 1</b>	41,78	652,08	26,37	9,83
<b>Exemplul 3</b>	20,96	311,60	10,57	8,03
<b>Exemplul 5</b>	20,12	305, 42	9,75	8, 35

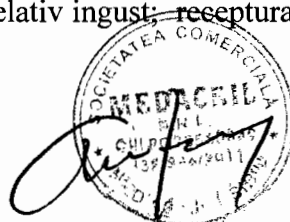
Rezistența la încovoire a materialelor testate la temperature camerei variaza de la 9,75 MPa pentru reteta din exemplul 5 (plastifiant esteri acizi grasi din uleiul de struguri cu n-dodecanol) pana la 26,37 MPa pentru reteta din exemplul 1 (plastifiant uleiul de struguri). Sarcina maximă suportată si Modulul Young la încovoire au variat in acelasi mod ca efortul maxim de încovoire la sarcina maximă in timp ce elongația a scazut nesemnificativ in cazul exemplelor 3 si 5 fata de exemplul 1.

Rezultatete testului la tractiune sunt prezentate in tabelul 6.

**Tabelul 6.** Rezultatele obtinute in urma testului de tractiune

Proba	Rezistența la tractiune (MPa)	Forta la rupere (N)	Elongatia la fracturare (mm)	Modulul Young (MPa)
<b>Exemplul 1</b>	25,08	248,32	68,58	456,82
<b>Exemplul 3</b>	9,76	19,40	91,96	234,62
<b>Exemplul 5</b>	7,19	16,19	96,07	219, 25

Receptura din exemplul 1 a prezentat rezistența la tractiune cea mai mare (25,08 MPa), urmata de receptura din exemplul 3 (9,76 MPa) si receptura din exemplul 5 (7,19 MPa); Forta la rupere si modulul Young prezinta o variatie asemanatoare cu cea a rezistenței la tractiune. Alungirea epuvetei pana la rupere a prezentat o variatie pe un domeniu relativ ingust; receptura din exemplul 5 suporta



o alungime maxima de 96,07 mm, urmata de receptura din exemplul 3 (cu 91,96 mm) si receptura din exemplul 1 (cu 68,58 mm).

#### 6. Evaluarea efectului antimicrobian/biologic al unor uleiuri esențiale utilizate in compozitiile polimerice ale ambalajelor biodegradabile

Testarea efectului antibacterian al unor uleiuri esențiale s-a realizat prin metoda disc-difuzimetrică (Kirby-Bauer) descrisă în standardul CLSI M07. Pe scurt, protocolul de lucru a implicat următoarele etape:

- Pregătirea inoculului bacterian din culturi proaspete (de 24 h) la o turbiditate echivalentă standardului McFarland 0,5, care corespunde la o densitate bacteriană de  $1-2 \times 10^8$  UFC/mL;
- Inocularea în pânză a plăcilor cu mediu Mueller-Hinton Agar;
- Repartizarea aseptică a unor discuri din hârtie de filtru (cu diametrul de 4 mm) pe suprafața mediilor de cultură inoculate;
- Repartizarea a 5  $\mu$ L de ulei esențial (nediluat și diluat) pe suprafața discurilor de hârtie;
- Incubarea plăcilor la 35 °C, timp de 18 h;
- Măsurarea diametrului zonelor de inhibiție a creșterii bacteriene.

Tulpinile bacteriene asupra cărora a fost testat efectul antibacterian al uleiurilor esențiale au fost reprezentate de: *Salmonella enterica* ATCC 14028, *Listeria monocytogenes* ATCC 1911 și *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442. Martorul negativ a fost reprezentat de amestecul apă, DMSO, Tween 80.

Rezultatele testelor de activitate antimicrobiana a unora din uleiurile esențiale utilizate sunt prezentate in **Tabelul 7**.

Tabelul 7. Rezultatele evaluării efectului antibacterian al unor uleiuri esențiale prin metoda Kirby-Bauer.																					
Uleiuri esențiale:	<i>Salmonella enterica</i> ATCC 14028							<i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 1911							<i>Pseudomonas aeruginosa</i> ATCC 15442						
	Concentrații uleiuri esențiale (v/v)							Concentrații uleiuri esențiale (v/v)							Concentrații uleiuri esențiale (v/v)						
	100%	75%	50%	25%	10%	5%	1%	100%	75%	50%	25%	10%	5%	1%	100%	75%	50%	25%	10%	5%	1%
Oregano	27	22	20,5	21,5	12	7,5	7,5	23,5	25	24	15	9,5	8,5	0	9	9	8,5	8	7	7	0
Cimbru	28	23,5	19	8	6	5	5	41	28	20,5	18,5	15	7	0	10,5	9	8	8	7,5	0	0
Scorțișoară	24,5	24,5	21,5	22,5	13,5	10,5	6	29	23	19	16,5	0	0	0	19	19	17	13	8	7,5	6

Din datele tabelate se observa clar ca uleiurile de oregano, cimbru și scorțișoară au prezentat activitate antibacteriană clara asupra speciilor *Salmonella enterica*, *L. monocytogenes* și *P. aeruginosa*, chiar la concentratii de 5%.



## REVEDICARI

1. Compozitie polimerica biodegradabila pentru ambalaje alimentare, **caracterizata prin aceea ca** este constituita din acid polilactic cu masa moleculara ridicata, in proportie de 60-90%; ulei de samburi de struguri si/sau esteri ai acizilor grasi din uleiul de samburi de struguri cu alcooli grasi  $C_{10}-C_{14}$ , in proportie de 5-25% a plastifiant biodegradabil cu proprietati antioxidante; tescovina de struguri, liofilizata si macinata, ca filler si compus cu proprietati antioxidante, in proportie de 5-15%; agenti tensioactivi biodegradabili, in proportie de 2-3% si uleiuri esentiale cu proprietati antimicrobiene, in proportie de 1-7%, luate singure sau in amestec, adsorbite pe diatomita calcinata si fin macinata,.
2. Compozitie polimerica biodegradabila pentru ambalaje alimentare, conform Revendicarii 1, **caracterizata prin aceea ca** plastifiantii biodegradabili cu proprietati antioxidante sunt amestecuri de poliesteri obtinuti din ulei de samburi de struguri presat la rece, prin transesterificare cu o fractie de alcooli grasi  $C_{10}-C_{14}$ .
3. Compozitie polimerica biodegradabila pentru ambalaje alimentare, conform Revendicarii 1, **caracterizata prin aceea ca** nanomaterialul cu proprietati antioxidante este format din tescovina de struguri rosii rezultata in urma procesului de stoarcere a sucului de struguri, urmata de indepartarea umiditatii pana la maxim 1% prin liofilizare, si macinarea produsului la dimensiuni ale particulelor de maxim 25 micrometri, utilizand utilaje specifice.
4. Compozitie polimerica biodegradabila pentru ambalaje alimentare, conform Revendicarii 1, **caracterizata prin aceea ca** uleiurile volatile cu proprietati antimicrobiene reprezinta uleiuri esentiale de Cimbru (*Thymus vulgaris*), Oregano (*Origanum vulgare*) sau Scorțișoara (*Cinnamomum verum*), in proportie de 1-7%, adsorbite pe diatomita calcinata cu un continut de  $SiO_2$  de minim 75% si  $Al_2O_3$  minim 5% si CaO de 1,2...1,8%, macinata pana la dimensiuni de maxim 25 micrometri.
5. Procedeu de obtinere a Compozitiei polimerice biodegradabile pentru ambalaje alimentare, **conform revendicarilor 1-4, caracterizat prin aceea ca** cuprinde urmatoarele etape de realizare:
  - acidul polilactic granule sau pudra se topeste la o temperatură de 160...180°C, si se amesteca in topitură cu plastifiantul poliesteric, intr-un amestecator cu snec, la un timp de amestecare de 5...10 minute și o viteză de rotație a șnecului de 50..70 rotații pe minut.
  - se adauga nanomaterialul, bazat pe tescovina liofilizata si macinata, in amestecatorul cu snec, in aceleasi conditii de lucru.
  - se adauga uleiurile volatile adsorbite in prealabil pe diatomita calcinata si macinata la dimensiuni corespunzatoare.
  - dupa omogenizarea amestecului, acesta se preseaza la cald la 170...180°C și o presiune de 140...150 bari si se trage in folii de dimensiuni adecvate in vederea termoformarii ambalajelor cu ajutorul echipamentelor specifice de termoformare.

