

IOSUD-UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI

Școala Doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești



TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

**Cercetări privind obținerea unor amestecuri
biopolimerice pe bază de hemiceluloză
destinate ambalajelor biodegradabile
pentru produse alimentare**

Doctorand,

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Conducător științific,

Prof. univ. dr. ing. habil. Petronela NECHITA

Seria I.1: Biotehnologii Nr.18

GALAȚI

2024

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești



TEZĂ DE DOCTORAT

**Cercetări privind obținerea unor amestecuri
biopolimerice pe bază de hemiceluloză
destinate ambalajelor biodegradabile
pentru produse alimentare
(Rezumat)**

Doctorand,

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Președinte: Acad.prof. univ. dr. ing. Eugen-Victor-Cristian RUSU
Conducător științific: Prof. univ. dr. ing.habil. Petronela NECHITA
Referenți științifici: Prof. univ. dr. ing. habil. Teodor MĂLUȚAN
CS II dr. habil.Marcela MIHAI
Prof. univ. dr. ing.habil. Gabriela RÂPEANU

Seria I.1: Biotehnologii Nr.18
GALAȚI
2024

Seriile tezelor de doctorat susținute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul fundamental ȘTIINTE INGINERESTI

- Seria I 1: **Biotehnologii**
- Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
- Seria I 3: **Inginerie electrică**
- Seria I 4: **Inginerie industrială**
- Seria I 5: **Ingineria materialelor**
- Seria I 6: **Inginerie mecanică**
- Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
- Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
- Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**

Domeniul fundamental ȘTIINTE SOCIALE

- Seria E 1: **Economie**
- Seria E 2: **Management**
- Seria E 3: **Marketing**
- Seria SSEF: **Știința sportului și educației fizice**
- Seria SJ: **Drept**

Domeniul fundamental ȘTIINTE UMANISTE

- Seria U 1: **Filologie- Engleză**
- Seria U 2: **Filologie- Română**
- Seria U 3: **Istorie**
- Seria U 4: **Filologie - Franceză**

Domeniul fundamental MATEMATICĂ ȘI ȘTIINTE ALE NATURII

- Seria C: **Chimie**

Domeniul fundamental ȘTIINTE BIOMEDICALE

- Seria M: **Medicină**
- Seria F: **Farmacie**

**„Am învățat că drumul progresului nu este nici scurt și nici fără dificultăți.
Mă număr printre cei care cred că știința are o frumusețe aparte.” (Marie Curie)**

MULȚUMIRI

Cele mai alese gânduri de mulțumire se îndreaptă către doamna Prof. univ.dr.ing.habil. Petronela NECHITA, pentru toată încrederea pe care mi-a acordat-o atunci când m-a ales să fiu primul student doctorand îndrumat pe un nou drum al cunoașterii. Îi sunt profund recunoscătoare pentru permanenta îndrumare, sprijinire și încurajare, pentru că mi-a însuflat continuu încredere în mine și în puterea mea de a reuși, pentru modul în care m-a susținut și motivat, atât în plan profesional cât și personal, pentru toate cunoștințele transmise, pentru răbdarea și atenția acordată finalizării tezei de doctorat, fără de care nu aș fi putut realiza această lucrare.

În aceeași măsură, doresc să mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare: doamnelor Prof.dr.ing.habil.Gabriela Elena BHRIM, Prof.dr.chim.habil.Rodica Mihaela DINICĂ și Conf.dr.ing. Vasilica BARBU pentru recomandările, sfaturile și încurajările cu ajutorul cărora am finalizat această teză de doctorat.

Cu deosebită considerație le mulțumesc membrilor comisiei de susținere publică: doamnelor CSII dr.habil. Marcela MIHAI și Prof.univ.habil.dr.ing. Gabriela RÂPEANU, domnului Prof.univ.dr.ing. Teodor MĂLUȚAN, precum și domnului Președinte al comisiei de doctorat Acad.prof.univ.dr.ing. Eugen-Victor-Cristian RUSU, pentru onoarea de a recenza această teză de doctorat.

De asemenea, țin să-i mulțumesc în mod deosebit domnului Prof.univ.dr.ing.habil. Silviu-Marian NĂSTAC din cadrul Facultății de Inginerie și Agronomie din Brăila pentru ajutorul, susținerea și îndrumarea profesională acordate pe parcursul întregii activități de cercetare.

Adresez sincere mulțumiri doamnei Conf.dr.ing. Mihaela-Aida VASILE și doamnei Ș.I.ing Alina Mihaela CEOROMILA care mi-au oferit suport profesional în activitățile de cercetare avansată. Mulțumirile mele se îndreaptă și către colegii de doctorat alături de care am împărtășit această experiență deosebită. Le mulțumesc și le sunt recunoscătoare tuturor aceluia care au contribuit la evoluția mea profesională de-a lungul întregii vieți.

Doresc să mulțumesc familiei mele, prietenilor și colegilor, pentru toată iubirea, încrederea, încurajările și susținerea morală pe care mi le-au acordat întotdeauna.

Gânduri de profundă recunoștință se îndreaptă către două persoane dragi care astăzi nu îmi mai pot fi alături dar care au un rol important în viața mea: mama, cea care mi-a dat viață și m-a călăuzit cu iubire și dăruire pe drumul vieții și domnul dr.ing. Dan BUTEICĂ, cel care a crezut în mine și în potențialul meu de creștere, prin dezvoltare profesională și personală continuă, încurajându-mă mereu să cred mai mult în mine și să privesc întotdeauna dincolo de limite.

Nu în ultimul rând îi mulțumesc în mod deosebit soțului meu, cel care a avut mereu încredere în mine, m-a încurajat, m-a sprijinit și mi-a ridicat moralul de-a lungul acestei perioade de realizare a tezei de doctorat. El a fost cel care întotdeauna m-a determinat să am încredere în mine și în puterile mele, să privesc înainte cu curaj, dăruire, speranță și optimism, motiv pentru care îi dedic această teză de doctorat.

Cu respect și recunoștință, Profesorilor și mentorilor mei,

Cu iubire și prețuire, familiei mele,

ing.Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Brăila, septembrie 2024

CUPRINS

Capitol	Pag. teză	Pag. rezumat
Introducere	9	5
I. STUDIUL DOCUMENTAR		
Considerații teoretice referitoare la obținerea și utilizarea ambalajelor alimentare biodegradabile	17	-
CAPITOLUL 1. Stadiul actual al obținerii și utilizării ambalajelor biodegradabile	19	-
1.1. Tendințe în industria ambalajelor. Date statistice privind utilizarea ambalajelor biodegradabile.	19	-
1.1.1. Piața ambalajelor alimentare	21	-
1.2. Biopolimeri din resurse regenerabile	25	-
1.3. Necesitatea utilizării biopolimerilor la obținerea ambalajelor	26	-
1.4. Materiale/ambalaje biopolimerice pentru industria alimentară	26	-
1.4.1. Ambalaje alimentare din hârtie și carton	27	-
1.4.2. Filme și învelișuri alimentare comestibile	28	-
1.5. Proprietățile ambalajelor biopolimerice și industria alimentară	28	-
1.5.1 Proprietăți de rezistență mecanică	29	-
1.5.2. Proprietăți de barieră	29	-
1.5.3. Proprietăți antimicrobiene	30	-
1.6. Polizaharide utilizate la obținerea ambalajelor și în straturile de acoperire la suprafață a hârtiei pentru ambalaje alimentare	31	-
1.6.1. Polizaharide din lemn și plante lignocelulozice	32	-
1.6.2. Polizaharide din surse marine	36	-
CAPITOLUL 2. Hemicelulozele tip xilan, biopolimeri cu potențial de aplicare la obținerea materialelor de ambalare biodegradabile	38	-
2.1. Aspecte generale	38	-
2.2. Metode de obținere și extracție a hemicelulozei tip xilan din biomasa lignocelulozică	41	-
2.3. Structura și proprietățile hemicelulozei tip xilan	44	-
2.4. Aplicații ale xilanului la obținerea ambalajelor pentru produse alimentare	46	-
2.5. Metode de obținere a derivaților de xilan cu proprietăți adecvate utilizării la obținerea ambalajelor pentru produse alimentare	47	-
II. STUDIUL EXPERIMENTAL		
Cercetări privind obținerea amestecurilor biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan utilizabile la ambalarea produselor agro-alimentare	49	-
CAPITOLUL 3. Oportunitatea și obiectivele tezei, materiale, metode și tehnici de lucru	51	-
3.1. Scopul și obiectivele tezei de doctorat	51	-
3.2. Materiale	52	-
3.2.1. Materiale utilizate pentru obținerea filmelor biopolimerice din hemiceluloze tip xilan	52	-
3.2.2. Materiale utilizate pentru sinteza derivaților de hemiceluloză tip xilan	52	-
3.2.3. Materiale utilizate pentru obținerea filmelor din amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan	53	-

3.2.4. Materiale utilizate pentru tratarea la suprafață a hârtiei de ambalaj	54	-
3.2.5. Hârtia suport utilizată pentru tratarea la suprafață	54	-
3.3. Metode de lucru și aparatura utilizată	55	-
3.3.1. Obținerea derivaților de hemiceluloză tip xilan	55	-
3.3.2. Obținerea filmelor biopolimerice	57	-
3.3.3. Prepararea formulelor de tratare la suprafață a hârtiei suport	57	-
3.3.4. Metode de aplicare a formulelor de acoperire la suprafața hârtiei	59	-
3.3.5 Metode de uscarea a hârtiilor tratate la suprafață	61	-
3.4. Metode și tehnici de evaluare a performanțelor filmelor biopolimerice și a hârtiei acoperite	62	-
3.4.1. Condiționarea și atmosfera standard de încercare a probelor	62	-
3.4.2. Pregătirea probelor de hârtie pentru testare în laborator	63	-
3.4.3. Metode pentru evaluarea proprietăților structural-dimensionale	64	-
3.4.4. Metode pentru evaluarea proprietăților de rezistență mecanică	67	-
3.4.5. Metode pentru evaluarea proprietăților de barieră	69	-
3.4.6. Metode pentru evaluarea capacității de umflare în apă și a solubilității filmelor biopolimerice	75	-
3.4.7. Metode pentru evaluarea migrării de componente	76	-
3.4.8. Metode pentru evaluarea capacității antioxidante	77	-
3.4.9. Metode pentru evaluarea capacității de inhibare microbiană	78	-
3.4.10. Metode pentru evaluarea biodegradării materialelor biopolimerice	81	-
3.4.11. Alte metode experimentale pentru caracterizarea filmelor biopolimerice și hârtiilor acoperite	83	-
3.4.12. Analiza senzorială a alimentelor	88	-
3.5. Analiza statistică a datelor	89	-
CAPITOLUL 4. Studiu preliminar privind analiza hemicelulozei tip xilan cu privire la proprietățile necesare obținerii ambalajelor pentru produse alimentare	90	10
4.1. Caracterizarea structurală a hemicelulozelor de tip xilan prin tehnici analitice și spectroscopice	90	10
4.2. Testarea hemicelulozelor de tip xilan în forma nativă la obținerea ambalajelor pentru produse alimentare	92	11
4.2.1. Evaluarea performanțelor hemicelulozelor de tip xilan la obținerea filmelor cu potențial de utilizare la ambalarea produselor agroalimentare	92	11
4.2.2. Testarea hemicelulozelor de tip xilan în forma nativă în formule de acoperire și de tratare la suprafață a hârtiei de ambalaj alimentar	102	17
4.3. Concluzii parțiale	109	21
CAPITOLUL 5. Cercetări privind optimizarea proprietăților funcționale ale hemicelulozei tip xilan în scopul utilizării la obținerea ambalajelor pentru produse alimentare	111	21
5.1. Modificarea proprietăților hemicelulozei tip xilan prin reacții de esterificare	111	21
5.1.1. Modificarea chimică a hemicelulozei tip xilan prin acetilare cu alchil dimer cetene (AKD)	112	22
5.1.2. Modificarea chimică a hemicelulozei tip xilan prin acetilare cu anhidridă acetică	131	25
5.2. Evaluarea performanțelor hemicelulozei tip xilan modificată chimic prin cele două tipuri reacții de esterificare la obținerea hârtiilor de ambalaj alimentar	136	26
5.3. Concluzii parțiale	140	29

CAPITOLUL 6. Testarea derivaților de xilan în formule complexe la obținerea ambalajelor pentru produse alimentare	142	30
6.1. Amestecuri pe bază de biopolimeri: xilan nativ, derivați de xilan, celuloză nanocristalină și chitosan	142	30
6.1.1. Obținerea filmelor din amestec de biopolimeri: stabilirea compoziției optime; obținerea filmelor din amestec de biopolimeri; caracterizarea filmelor obținute	142	30
6.1.2. Testarea amestecurilor de biopolimeri la obținerea hârtiei de ambalaj: acoperiri omogene; acoperiri compozite; acoperiri stratificate	149	33
6.2. Acoperiri compozite pe bază de amestec de xilan nativ, derivați de xilan și compuși cu proprietăți active (nanoparticule de oxizi metalici: ZnO și CuO, uleiuri esențiale). Obținere și caracterizare hârtii acoperite	162	34
6.3. Evaluarea comparativă a performanțelor probelor de hârtie acoperite cu amestecuri compozite pe bază de xilan/ derivați de xilan cu alți biopolimeri sau compuși cu proprietăți active	175	39
6.4. Concluzii parțiale	180	43
CAPITOLUL 7. Evaluarea proprietăților bioactive ale hârtiilor acoperite cu dispersii biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan	181	44
7.1. Proprietăți antibacteriene	181	44
7.2. Proprietăți antifungice	192	50
7.3. Capacitate antioxidantă	201	51
7.4. Evaluarea compartamentului în simulanți alimentari	203	52
7.5. Teste de migrare	206	54
7.6. Concluzii parțiale	208	56
CAPITOLUL 8. Evaluarea capacității de biodegradare a hârtiilor de ambalaj alimentar acoperite cu dispersii pe bază de hemiceluloză tip xilan	210	57
8.1. Evaluarea vitezei de biodegradare la contactul cu solul a hârtiilor de ambalaj alimentar acoperite cu dispersii pe bază de hemiceluloză tip xilan	212	59
8.2. Evaluarea capacității de producere a CO ₂ a hârtiilor de ambalaj alimentar acoperite cu dispersii pe bază de hemiceluloză tip xilan	213	59
8.3. Evaluarea structurală și microbiologică a produșilor de biodegradare a hârtiilor de ambalaj alimentar acoperite cu dispersii pe bază de hemiceluloză tip xilan	214	61
8.4. Concluzii parțiale	220	63
CAPITOLUL 9. Testarea ambalajelor din hârtie acoperite cu dispersii biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan la contactul cu alimentele	222	64
9.1. Selectarea produselor agro-alimentare care vor fi supuse testării	222	64
9.2. Testarea capacității de protecție a legumelor proaspete	223	65
9.3. Testarea capacității de protecție a produselor alimentare lactate	228	69
9.4. Testarea capacității de protecție a produselor alimentare cu conținut ridicat de uleiuri și grăsimi	233	71
9.5. Concluzii parțiale	237	74
CAPITOLUL 10. Concluzii finale	238	75
CAPITOLUL 11. Contribuții personale și perspective de continuare a studiilor	242	79
CAPITOLUL 12. Valorificarea rezultatelor	243	80
CAPITOLUL 13. Anexe	248	-

Anexa 1. Lista figurilor	248	-
Anexa 2. Lista tabelelor	255	-
Anexa 3. Fișa de analiză senzorială a legumelor proaspete ambalate în filme biopolimerice sau hârtie acoperită cu dispersii biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan	258	-
Anexa 4. Fișa de analiză senzorială a produselor alimentare lactate ambalate în hârtie acoperită cu dispersii biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan	260	-
Anexa 5. Fișa de analiză senzorială a produselor alimentare cu conținut ridicat de uleiuri și grăsimi ambalate în hârtie acoperită cu dispersii biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan	262	-
REFERINTE BIBLIOGRAFICE	264	-

Cuvinte cheie: ambalaje alimentare, filme alimentare, hârtii de ambalaj alimentar, biopolimeri, hemiceluloze, xilan, reacții de esterificare, alchil dimer cetene (AKD), derivați de xilan, celuloză nanocristalină, chitosan, ZnO nanoparticule, CuO nanoparticule, uleiuri esențiale, proprietăți funcționale, capacitate de biodegradare

Introducere

La nivel global, se estimează că până în anul 2050 aprovizionarea cu alimente să înregistreze o rată de creștere de cca. 50%, datorată intensificării procesului de dezvoltare a populației. Prin urmare, odată cu creșterea cererii de produse alimentare se va înregistra și o creștere a necesarului de materiale de ambalare pentru acestea [1]. Industria ambalajelor este supusă în prezent unei duble presiuni, pentru îmbunătățirea performanțelor privind protecția mediului și a sustenabilității. Pornind de la aceste cerințe, este nevoie de dezvoltarea unei noi generații de ambalaje cu aceleași performanțe tehnice ca și materialele utilizate în prezent dar cu capacitate de reciclare și biodegradare demonstrate [2]. Materialul de ambalare și produsul care urmează să fie ambalat ar trebui să fie considerate ca un sistem unitar încă din faza de proiectare a materialului pentru a se potrivi cu proprietățile alimentelor, ambalajul devenind astfel o parte integrantă a produselor alimentare [3].

În prezent, materialele de ambalare utilizate sunt produse obținute din resurse pe bază de combustibili fosili (petrol), pe bază de polimeri sintetici greu degradabili sau nedegradabili, cu impact negativ asupra mediului și durabilității [4,5]. În acest context, există o nevoie reală de a dezvolta materiale de ambalare durabile prin utilizarea resurselor naturale și regenerabile, cu impact redus asupra mediului și sănătății oamenilor. Adoptarea biopolimerilor ca materiale de ambalare a alimentelor nu ar mai trebui privită ca o opțiune, ci ca o necesitate [6]. În comparație cu polimerii sintetici convenționali, materialele de ambalare pe bază de biopolimeri obținuți din resurse regenerabile oferă beneficii importante de mediu, cum ar fi reciclabilitatea, biocompatibilitatea, gradul redus de toxicitate, inclusiv caracteristicile de reutilizare și circularitate. Potențialul acestora de a fi utilizați la obținerea foliilor și filmelor alimentare comestibile sau a hârtiilor de ambalaj alimentar a atras atenția cercetătorilor din întreaga lume [7–9].

Dintre biopolimeri, polizaharidele au atras atenția ca principali candidați pentru substituirea polimerilor sintetici utilizați în prezent deoarece sunt netoxice și biodegradabile și au capacitate de formare film care contribuie la asigurarea unor bune proprietăți de barieră la gaze, arome și lichide. În acest context, ambalajele obținute din materialele celulozice (hârtia și cartonul) sunt considerate principalii înlocuitori ai materialelor plastice având în vedere avantajele lor inerente de a fi mai ieftine decât alte materiale, ușor reciclabile și biodegradabile și ușor de transformat în diferite forme de ambalaje cu rezistență și rigiditate determinate. În plus, ambalajele din hârtie și carton au greutatea redusă, sunt mai ușor de imprimat și sunt mult mai rezistente pe o gamă mai largă de temperatură în comparație cu alte materiale utilizate pentru ambalare, cum ar fi sticla și ambalajele din plastic [8].

După celuloză, hemicelulozele reprezintă a doua cea mai abundentă categorie de polizaharide din natură, reprezentând o sursă promițătoare de materiale regenerabile pentru obținerea produselor cu valoare adăugată [10–15]. Xilanii reprezintă o grupă însemnată de hemiceluloze care în prezent, sunt utilizate la un nivel redus în industria alimentară.

Aceștia sunt disponibili în cantități mari în produsele din lemn, reziduurile agricole sau ca subprodusi rezultați de la fabricarea celulozei chimice [16–18]. Există o multitudine de resurse regenerabile de biomasă insuficient exploatate pentru obținerea hemicelulozelor și produselor cu valoare adăugată. Pereții celulari primari și secundari ai plantelor lemnoase și anuale (paie de cereale) conțin aproximativ 20–35% hemiceluloze, iar conținutul variază în funcție de sursa de biomasă astfel: lemn de esență tare (40%), lemn de esență moale (35%), tulpină de porumb (31%), știuleți de porumb (28%), paie de orz (38%), paie de grâu (32%), paie de orez (24%), paie de secară (36%), diverse reziduuri agricole (30%) și alge verzi (50%) [19–22].

Utilizarea xilanului în aplicații industriale este limitată în principal de caracterul puternic hidrofil care se datorează numărului mare de grupări hidroxil libere distribuite în structura sa [23]. Cu toate acestea, prezența grupărilor hidroxil reprezintă și un avantaj pentru modificarea chimică a xilanului prin atașarea grupărilor hidrofobe pe lanțurile hemicelulozice utilizând o varietate de reacții chimice. În acest mod, derivații de xilan capătă importanță ca bază a noilor materiale biopolimerice sau biopolimeri funcționali cu potențial de utilizare la obținerea ambalajelor pentru produse alimentare.

Teza de doctorat intitulată ***”Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare”*** a vizat studiul potențialului de utilizare a hemicelulozelor tip xilan, din surse vegetale regenerabile, la obținerea unor amestecuri biopolimerice și compozite pentru diferite aplicații specifice din domeniul ambalajelor alimentare biodegradabile, precum filmele și hârtiile de ambalaj alimentar, cu îndeplinirea cerințelor impuse acestora de industria alimentară și de către consumatori privind proprietățile specifice (rezistență mecanică, barieră la apă, gaze, uleiuri și grăsimi, rezistență la atacul microbian și al fungiiilor), care să asigure menținerea calității alimentelor ambalate, creșterea duratei de depozitare în condiții de siguranță alimentară, sănătatea oamenilor și protejarea mediului înconjurător. Cercetările derulate pe parcursul studiilor de doctorat au vizat următoarele **obiective științifice**:

- Caracterizarea, testarea și evaluarea performanțelor hemicelulozelor de tip xilan din surse vegetale diferite în formă nativă, la obținerea ambalajelor alimentare sub formă de filme sau formule de acoperire pentru tratarea la suprafață a hârtiei de ambalaj;
- Obținerea și caracterizarea a doi derivați de hemiceluloză tip xilan din lemn de fag pe baza modificării chimice prin reacții de esterificare, în scopul optimizării proprietăților funcționale prin introducerea unor grupări hidrofobe în structura chimică, urmată de evaluarea performanțelor acestora prin utilizarea lor în diferite formule de acoperire aplicate la suprafața hârtiilor de ambalaj și testarea hârtiilor acoperite obținute privind proprietățile specifice hârtiilor de ambalaj alimentar;
- Obținerea și caracterizarea unor amestecuri biopolimerice pe bază de xilan nativ sau derivați de xilan și alți biopolimeri (celuloză nanocristalină și chitosan) sau compuși chimici cu proprietăți active recunoscute (nanoparticule de ZnO și de CuO, ulei esențial de *Lophanthus*), utilizate în diferite formule de acoperire aplicate la

- suprafața hârtiilor de ambalaj și testarea hârtiilor acoperite obținute privind proprietățile specifice hârtiilor de ambalaj alimentar;
- Evaluarea proprietăților funcționale ale hârtiilor acoperite cu diferite tipuri de amestecuri biopolimerice pe bază de xilan necesare la contactul cu alimentele (comportamentul în diferiți simulanți alimentari, migrarea de componenți, proprietățile antibacteriene, antifungice și capacitatea antioxidantă);
 - Evaluarea capacității de biodegradare a hârtiilor de ambalaj alimentar obținute prin aplicarea diferitelor formule de acoperire din amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan;
 - Evaluarea comportamentului hârtiilor de ambalaj alimentar acoperite cu diferite dispersii biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan la contactul cu diferite categorii de alimente (legume proaspete, produse lactate, produse cu conținut ridicat de uleiuri și grăsimi) și testarea capacității acestora de a asigura menținerea calității produselor ambalate.

Teza de doctorat este structurată în două părți și 11 capitole, după cum urmează:

I. STUDIUL DOCUMENTAR, intitulat "CONSIDERAȚII TEORETICE REFERITOARE LA OBȚINEREA ȘI UTILIZAREA AMBALAJELOR ALIMENTARE BIODEGRADABILE", cuprinde două capitole în care se prezintă sintetizat date recente de specialitate privind ambalajele alimentare pornind de la necesitatea utilizării ambalajelor biodegradabile, care să fie avantajoase pentru mediul înconjurător și care să nu pună în pericol sănătatea oamenilor sau a altor vietăți, și continuând cu identificarea unor soluții de substituție a polimerilor sintetici cu biopolimeri obținuți din resurse regenerabile, după cum urmează:

CAPITOLUL 1, intitulat "STADIUL ACTUAL AL OBȚINERII ȘI UTILIZĂRII AMBALAJELOR BIODEGRADABILE", prezintă tendințele actuale în industria ambalajelor, date statistice privind utilizarea ambalajelor biodegradabile, necesitatea utilizării biopolimerilor din resurse regenerabile, descrierea, clasificarea, tipurile de materiale biopolimerice utilizate pentru obținerea ambalajelor alimentare și proprietățile impuse acestora la contactul cu alimentele.

CAPITOLUL 2, intitulat "HEMICELULOZELE TIP XILAN - BIOPOLIMERI CU POTENȚIAL DE APLICARE LA OBȚINEREA MATERIALELOR DE AMBALARE BIODEGRADABILE", prezintă metode de obținere a xilanului din resurse regenerabile precum biomasa lignocelulozică, caracterizarea din punct de vedere chimic, structural și al proprietăților necesare obținerii ambalajelor, utilizări ale xilanului la obținerea ambalajelor alimentare până în prezent precum și limitele utilizării la scară largă în aplicații industriale, metode de modificare chimică utilizate pentru obținerea derivaților de xilan cu proprietăți optime pentru utilizarea la obținerea ambalajelor alimentare.

II. STUDIUL EXPERIMENTAL, intitulat "CERCETĂRI PRIVIND OBȚINEREA AMESTECURILOR BIOPOLIMERICE PE BAZĂ DE HEMICELULOZĂ TIP XILAN UTILIZABILE LA AMBALAREA PRODUSELOR AGRO-ALIMENTARE", cuprinde rezultatele studiilor de cercetare desfășurate pe întreaga durată a stagiului doctoral și este alcătuit din șapte capitole prezentate succint în continuare:

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

CAPITOLUL 3, intitulat "OPORTUNITATEA ȘI OBIECTIVELE TEZEI, MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI DE LUCRU", prezintă scopul și obiectivele tezei de doctorat, materialele, aparatura, metodele și tehnicile de lucru utilizate în cadrul studiului experimental.

CAPITOLUL 4, intitulat "STUDIUL PRELIMINAR PRIVIND ANALIZA HEMICELULOZEI TIP XILAN CU PRIVIRE LA PROPRIETĂȚILE NECESARE OBȚINERII AMBALAJELOR PENTRU PRODUSE ALIMENTARE", prezintă rezultatele caracterizării structurale a hemicelulozelor tip xilan în stare nativă prin tehnici analitice și spectroscopice, rezultatele testării acestora în scopul evaluării performanțelor la obținerea ambalajelor alimentare sub formă de filme comestibile sau în formulele de tratare la suprafață a hârtiei de ambalaj alimentar, limitările utilizării în stare nativă care impun modificarea lor structurală prin diferite metode chimice.

CAPITOLUL 5, intitulat "CERCETĂRI PRIVIND OPTIMIZAREA PROPRIETĂȚILOR FUNCȚIONALE ALE HEMICELULOZEI TIP XILAN ÎN SCOPUL UTILIZĂRII LA OBȚINEREA AMBALAJELOR PENTRU PRODUSE ALIMENTARE", prezintă două metode de modificare chimică a xilanului nativ prin reacții de esterificare și anume acetilare cu alchil dimer cetene (AKD), respectiv cu anhidridă acetică, rezultatele caracterizării structurale a derivaților de xilan obținuți, rezultatele testării acestora în scopul evaluării performanțelor la obținerea hârtiilor de ambalaj alimentar prin utilizarea în diferite formule de tratare la suprafață a hârtiei.

CAPITOLUL 6, intitulat "TESTAREA DERIVAȚILOR DE XILAN ÎN FORMULE COMPLEXE LA OBȚINEREA AMBALAJELOR PENTRU PRODUSE ALIMENTARE", prezintă modul de obținere a unor amestecuri compozite pe bază de xilan nativ și derivați de xilan cu alți biopolimeri sau compuși chimici cu proprietăți active recunoscute, rezultatele caracterizării structurale și ale performanțelor utilizării acestora la obținerea ambalajelor alimentare în diferite formule de tratare la suprafață a hârtiei.

CAPITOLUL 7, intitulat "EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR BIOACTIVE ALE HÂRTIILOR ACOPERITE CU DISPERSII BIOPOLIMERICE PE BAZĂ DE HEMICELULOZĂ TIP XILAN", prezintă rezultatele obținute la testarea hârtiilor acoperite cu diferite formule de acoperire, din perspectiva cerințelor impuse ambalajelor care intră în contact cu alimentele și anume evaluarea proprietăților antimicrobiene, a capacității antioxidante, a migrării de componenți, a comportamentului în simulanți alimentari, în scopul identificării formulelor optime de acoperire la suprafață care să poate asigura conformarea cu aceste cerințe.

CAPITOLUL 8, intitulat "EVALUAREA CAPACITĂȚII DE BIODEGRADARE A HÂRTIILOR DE AMBALAJ ALIMENTAR PE BAZĂ DE DISPERSII DE HEMICELULOZĂ TIP XILAN", prezintă rezultatele obținute la evaluarea biodegradabilității hârtiilor de ambalaj acoperite cu diferite formule pe bază de hemiceluloză tip xilan prin determinarea vitezei de biodegradare la contactul cu solul, a capacității de producere a CO₂ și analizarea produșilor de biodegradare din punct de vedere structural și microbiologic.

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

CAPITOLUL 9, intitulat "TESTAREA AMBALAJELOR DIN HÂRTIE ACOPERITE CU DISPERSII BIOPOLIMERICE PE BAZĂ DE HEMICELULOZĂ TIP XILAN LA CONTACTUL CU ALIMENTELE", prezintă rezultatele obținute la testarea capacității de protecție a hârtiilor acoperite cu formule pe bază de hemiceluloză tip xilan prin ambalarea diferitelor tipuri de alimente, depozitarea acestora în condiții controlate și analizarea alimentelor ambalate din punct de vedere fizico-chimic, senzorial și microbiologic la expirarea perioadelor de depozitare.

În încheierea fiecărui capitol al studiului experimental sunt prezentate o serie de concluzii parțiale pe baza cărora au fost elaborate concluziile finale.

CAPITOLUL 10, "CONCLUZII FINALE", prezintă principalele concluzii rezultate din experimentele realizate.

CAPITOLUL 11, "CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI PERSPECTIVE DE CONTINUARE A STUDIILOR", descrie principalele contribuții cu impact în dezvoltarea cunoașterii în tematica abordată și perspectivele propuse de continuare a studiilor.

CAPITOLUL 12, "VALORIFICAREA REZULTATELOR", prezintă modul de diseminare a rezultatelor obținute în cadrul tezei de doctorat.

Teza de doctorat cuprinde 282 pagini, în care sunt incluse 156 de figuri și 71 de tabele. Studiul documentar reprezintă 20 % iar partea experimentală 80 %.

Rezultatele cercetărilor au fost valorificate prin elaborarea a 7 articole științifice publicate, în reviste indexate ISI (MDPI: Polymers, Sustainability, Coatings, BioResources), 1 articol științific publicat în reviste indexate BDI (Buletinul Institutului Politehnic din Iași: Secția Chimie și Inginerie Chimică), o cerere de brevet precum și 18 comunicări la manifestări științifice naționale și internaționale.

O parte din rezultate au fost obținute în cadrul proiectului: PN-III-P4-PCE-2021-0714, Strategii inovative și durabile de obținere a acoperirilor pe bază de hemiceluloză cu proprietăți adecvate hârtiei de ambalaj activ pentru alimente-SustHC_CoatPack, Contract PCE 22/ 2022.

Teza s-a realizat sub coordonarea științifică a Prof.univ.dr.ing.habil. Petronela NECHITA, în calitate de conducător de doctorat și a comisiei de îndrumare alcătuită din: Prof.univ.dr.ing. Gabriela Elena BAHRIM, Prof.univ.dr.chim.habil. Rodica Mihaela DINICĂ și Conf.univ.dr.ing. Vasilica BARBU.

CAPITOLUL 4. Studiu preliminar privind analiza hemicelulozei tip xilan cu privire la proprietățile necesare obținerii ambalajelor pentru produse alimentare



În acest capitol sunt prezentate rezultatele evaluării preliminare a potențialului de utilizare a hemicelulozelor de tip xilan în stare nativă pentru ambalarea produselor alimentare, pornind de la obiectivul principal al acestei teze de doctorat și anume evaluarea oportunităților de substituire a polimerilor sintetici utilizați în prezent cu biopolimeri obținuți din materiale lignocelulozice care se încadrează în categoria resurselor regenerabile.

4.1. Caracterizarea structurală a hemicelulozelor de tip xilan prin tehnici analitice și spectroscopice

În cadrul programului experimental au fost utilizate două tipuri de hemiceluloze de tip xilan, obținute din surse vegetale diferite, unul din lemn de esență tare (fag) iar celălalt din plante anuale (știuleți de porumb), achiziționate de la același producător. Acestea au fost evaluate inițial pe baza analizei vizuale directe și a testării solubilității în apă.

Aspectul

Cele două hemiceluloze de tip xilan au aspect diferit, acestea fiind ușor de diferențiat în funcție de sursa vegetală datorită aspectului, așa cum este prezentat în figura 4.1.

	Formula empirică	$(C_5H_8O_4)_n$	
	Masa moleculară [g/mol]	$(132)n$	
Stare fizică		Solidă(pulbere)	
Culoare			
bej-marونیu		albă	

(a)

(b)

Figura 4.1. Hemiceluloze de tip xilan în forma nativă: (a) xilan din lemn de fag, (b) xilan din știuleți de porumb

Solubilitatea în apă

Xilanul din lemn de foioase (fag) este solubil în apă distilată la temperatura de 20°C, dizolvarea are nevoie de agitare puternică și adăugare de apă distilată în porții mici pentru omogenizare. Soluția rezultată are o culoare brun deschis, ușor opalescentă, cu tendința de aglomerare și spumare ușoară la agitare, miros slab aromat, pH-ul soluției = 4,92/(t=21,9°C).

Xilanul din plante anuale (știuleți de porumb) este ușor solubil în apă distilată la temperatura de 20°C, dizolvarea are loc imediat. Soluția rezultată este incoloră, clară, fără tendința de aglomerare sau spumare la agitare, fără miros, pH -ul soluției = 5,09/ (t=21,1°C).

Caracterizare structurală prin analiza FT-IR

Spectrele FT-IR înregistrate prin analiza FT-IR (ATR) pentru cele două tipuri de xilan analizate, pe domeniul spectral cuprins între 4000–400 cm⁻¹, sunt prezentate în figura 4.3.

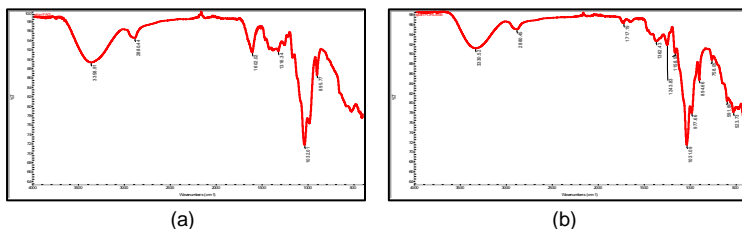


Figura 4.3. Spectrele FT-IR ale hemicelulozelor de tip xilan utilizate:

(a) xilan din lemn de fag, (b) xilan din știuleți de porumb

Analiza FT-IR a celor tipuri de hemiceluloză de tip xilan obținute din surse vegetale diferite precum și datele din literatura de specialitate au confirmat că diversitatea structurală și complexitatea xilanilor depind în mare măsură de sursa vegetală din care au fost obținuți.

4.2. Testarea hemicelulozelor de tip xilan în forma nativă la obținerea ambalajelor pentru produse alimentare

În această etapă a studiului experimental s-a urmărit evaluarea performanțelor hemicelulozelor de tip xilan în forma nativă atât din punct de vedere al capacității de formare filme alimentare, comestibile, cu potențial de utilizare la tratamentul legumelor proaspete în scopul menținerii calității pe durata depozitării, precum și pentru cazurile în care se utilizează ca aditivi pentru îmbunătățirea proprietăților de barieră în formulele de acoperire la suprafață pentru hârtiile de ambalaj alimentar.

4.2.1 Evaluarea performanțelor hemicelulozelor de tip xilan la obținerea filmelor cu potențial de utilizare la ambalarea produselor agroalimentare

Evaluarea capacității de formare film a hemicelulozelor tip xilan

Din cele două tipuri de hemiceluloze tip xilan în forma nativă au fost preparate, în condiții similare, soluții apoase cu concentrațiile masice: **1%, 2,5%, 5%, 7,5% și 10%**. Pentru îmbunătățirea flexibilității filmelor în fiecare soluție de xilan a fost adăugat cu rol de plastifiant, glicerol de origine vegetală ($c \geq 99,5\%$), în proporție de 30% raportată la cantitatea de xilan absolut uscat conținută în fiecare soluție. Amestecurile au fost omogenizate cu ajutorul agitatorului magnetic (3h, $n=1500$ rot/min) apoi au fost turnate în cutii Petri și lăsate să se usuce la aer, în atmosferă condiționată, la temperatura 23°C și umiditatea relativă a aerului 50 %, așa cum este prezentat în figura 4.4.

După uscarea completă la aer toate cutiile Petri au fost evaluate din punct de vedere al capacității de formare film din soluțiile conținute, constatându-se următoarele:

- xilanul din lemn de fag **prezintă capacitate de formare film** la toate concentrațiile analizate,
- xilanul din știuleți de porumb **nu prezintă capacitate de formare film** la nici una din concentrațiile analizate.

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

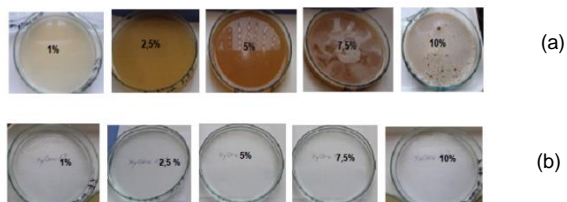


Figura 4.4. Turnarea filmelor din soluții apoase de hemiceluloze de tip xilan:
(a) xilan din lemn de fag, (b) xilan din știuleții de porumb

Evaluarea filmelor obținute din hemiceluloza de tip xilan din lemn de fag

Toate filmele obținute din soluțiile apoase de xilan din lemn de fag sunt transparente, inodore și continue, asemănătoare cu foliile de plastic pe bază de polimeri sintetici, așa cum se poate observa în figura 4.5.

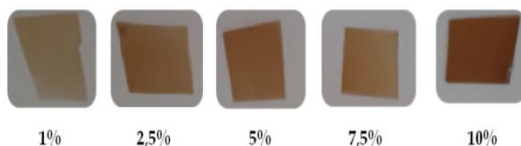


Figura 4.5. Filme obținute din soluții apoase cu diferite concentrații de hemiceluloze de tip xilan din lemn de fag

Culoarea filmelor este brună, asemănătoare soluțiilor din care au fost obținute, intensitatea culorii fiind direct proporțională cu creșterea concentrației de xilan. Filmele obținute sunt omogene, fără bule de aer sau particule insolubile vizibile cu ochiul liber, cu un aspect strălucitor pe o față (suprafață aflată în contact cu cutia Petri în timpul perioadei de uscare) și un aspect mat pe cealaltă față (suprafață expusă la aer). Grosimea filmelor este direct proporțională cu concentrația de xilan din soluțiile filmogene.

Rezistența mecanică a filmelor obținute din xilanul de fag a fost evaluată calitativ prin rezistența la desprinderea din cutiile Petri și la manipulare. Astfel, a putut fi observat că toate filmele, cu excepția celor cu concentrația de 1% care sunt ușor friabile (fiind foarte subțiri) au putut fi eliberate integral de pe plăcile Petri fără a se rupe, fiind manipulate cu ușurință, dar necesitând atenție pentru a preveni riscurile ruperii sau apariției unor zone predispuse la crăpare. Rezistența mecanică a filmelor obținute este, deasemenea, direct proporțională cu concentrația de xilan din soluțiile filmogene.

Proprietățile de barieră analizate în cadrul programului experimental au fost capacitatea de umflare în apă și solubilitatea în apă. Analizând rezultatele prezentate în tabelul 4.2. se observă o scădere a capacității de umflare și a solubilității în apă a filmelor pe măsură ce concentrația de xilan crește, aceasta indicând faptul că proprietățile de barieră la umiditate ale filmelor, precum și stabilitatea acestora în mediu umed, pot fi îmbunătățite prin creșterea concentrației de xilan în soluțiile de tratare.

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

Tabel 4.2. Proprietățile de barieră ale filmelor obținute din xilan din lemn de fag

Concentrația de xilan a soluției filmogene, [%]	Capacitatea de umflare în apă, [%]	Solubilitatea în apă, [%]
1,0	95,72±0,39 ^a	98,87±0,86 ^a
2,5	94,64±0,59 ^a	95,91±0,99 ^a
5,0	91,58±0,65 ^{ab}	94,07±0,94 ^{ab}
7,5	86,57±0,52 ^b	92,51±0,81 ^b
10,0	63,48±0,56 ^c	83,40±0,65 ^c

* Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența concentrației a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Valorile medii care nu au o literă mică în comun (a, b, c,) pe coloană sunt diferite statistic ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

Evaluarea capacității de utilizare filmelor pe bază de xilan din lemn de fag la ambalarea legumelor proaspete

Una dintre alternativele utilizate în prezent pentru menținerea sau îmbunătățirea calității fructelor și legumelor proaspete, în perioada de după recoltare, este aplicarea unui strat de acoperire sau a unui film comestibil pe suprafața acestora. Aplicarea straturilor de acoperire comestibile fructelor și legumelor a fost identificată ca o tehnică cu costuri reduse și, prin urmare, fezabilă pentru utilizare de către mici fermieri locali și micile afaceri agricole, deoarece utilizează tehnologie simplă și nu necesită investiții mari în echipamente [170,171]. Scopul acestei etape a programului experimental a fost să se evalueze atât capacitatea hemicelulozelor de tip xilan din lemn de fag de a forma filme comestibile pe suprafața unor legume proaspete cât și ca straturi cu efect de barieră la pierderea de apă și în consecință la reducerea pierderii de masă și menținerea prospețimii în timpul depozitării.

Au fost alese pentru studiu ridichile de lună (*Raphanus sativus* conv. *radicula*) ce fac parte din familia *Cruciferae*, specii erbacee anuale cu perioadă scurtă de vegetație (formând rădăcina comestibilă în aproximativ 30 de zile de la răsărire), fiind cultivate aproape în toată lumea. După gradul de perisabilitate, ridichile de lună sunt încadrate în grupa 1-a (*Foarte ușor perisabile*) și din acest motiv după recoltare trebuie să fie transportate imediat și păstrate la temperaturi reduse sau de refrigerare, deoarece se degradează foarte repede prin pierdere de apă sau procese microbiologice [175].

Pregătirea soluțiilor filmogene de xilan din lemn de fag

Deoarece xilanul din stiuleți de porumb nu a demonstrat capacitate de formare film, s-au pregătit, prin dispersie în apă distilată, doar soluții apoase de xilan din lemn de fag cu concentrațiile: 2,5%, 5% și 7,5%, codificate **P1**, **P2** și **P3**. Pentru îmbunătățirea flexibilității a fost adăugat în fiecare soluție de xilan, cu rol de plastifiant, glicerol de origine vegetală, în proporție de 30% raportată la cantitatea de xilan absolut uscat conținută în fiecare soluție.

Pregătirea și tratarea ridichilor proaspete

Ridichile proaspete au fost recoltate direct din grădină, au fost inițial spălate în jet de apă proaspătă, curățate prin tăierea frunzelor și vârfului,

spălate cu apă ușor clorinată (pentru îndepărtarea dăunătorilor) și uscate la aer.

Au fost alese ridichi sănătoase, relativ uniforme ca mărime, lipsite de defecte vizibile. Ridichile selectate au fost complet scufundate timp de 1 min în soluțiile de xilan pregătite și apoi așezate pe gratate de metal inoxidabil, în atmosferă condiționată și ventilată o perioadă de 12 ore, pentru uscarea protejată a straturilor de acoperire. Ca soluție de control, necesară pentru evaluarea performanțelor straturilor de acoperire pe bază de hemiceluloză de tip xilan din lemn de fag, a fost utilizată apa distilată.

Depozitarea ridichilor tratate în diferite condiții

După uscarea completă a straturilor de acoperire, toate ridichile tratate au fost cântărite individual apoi așezate, la distanțe adecvate una de cealaltă, în tăvi de plastic marcate pentru diferențiere. În fiecare tavă au fost așezate atât ridichi tratate cu fiecare din cele trei soluții de acoperire pe bază de xilan cât și ridichi netratate (control) așa cum este prezentat în figura 4.8.



Figura 4.8. Ridichi pregătite pentru depozitare în condiții controlate

Tăvile astfel pregătite au fost depozitate controlat în medii cu condiții diferite (în frigider și în laborator), la temperatura de 4°C și respectiv 25°C timp de 7 zile și respectiv 14 de zile. La expirarea fiecărei perioade de timp ridichile au fost evaluate din punct de vedere calitativ.

Evaluarea caracteristicilor de calitate ale ridichilor tratate cu straturi de acoperire pe bază de xilan din lemn de fag

Imediat după tratare precum și după expirarea fiecărei perioade de timp de depozitare în condiții controlate, la cele două temperaturi stabilite, ridichile au fost examinate vizual (figura 4.9.), senzorial și fizico-chimic, pentru evaluarea modificărilor apărute în timpul depozitării.



Figura 4.9. Aspectul ridichilor la expirarea perioadelor de depozitare la temperaturi diferite: (a) temperatura de 4°C timp de 7 zile, (b) temperatura de 4°C timp de 14 zile, (c) temperatura de 25°C timp de 7 zile, (d) temperatura de 25°C timp de 14 zile

Analiza senzorială a ridichilor

Rezultatele analizei senzoriale sunt prezentate în figurile 4.10.-4.13. sub forma diagramelor comparative ale atributelor senzoriale specifice.

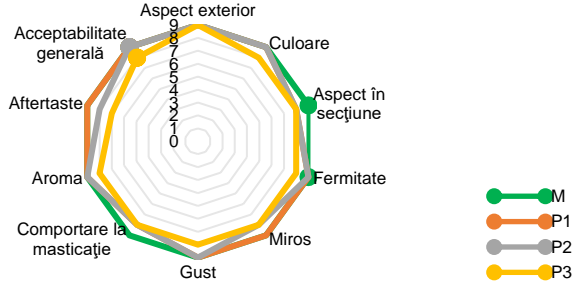


Figura 4.10. Diagrama comparativă a atributelor senzoriale specifice ridichilor depozitate la temperatura de 4°C timp de 7 zile: M-ridichi netratate, P1, P2 și P3 ridichi tratate cu soluții de xilan din lemn de fag cu concentrațiile 2,5%, 5% și 7,5%

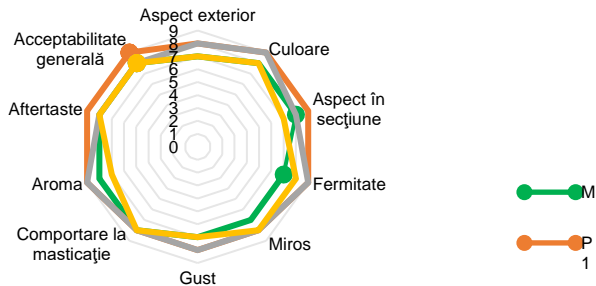


Figura 4.11. Diagrama comparativă a atributelor senzoriale specifice ridichilor depozitate la temperatura de 4°C timp de 14 zile: M-ridichi netratate, P1, P2 și P3 ridichi tratate cu soluții de xilan din lemn de fag cu concentrațiile 2,5%, 5% și 7,5%

Analizând rezultatele prezentate în figura 4.10. se poate observa că ridichile depozitate timp de 7 zile la temperatura de 4°C și-au menținut la un nivel foarte ridicat de apreciere aspectul, culoarea, mirosul, gustul, aroma, au prezentat în continuare o consistență fermă, fără apariția fisurilor de suprafață, fără urme de creștere fungică sau prezență de lichid în tavă care să indice începutul unei degradări sub acțiunea oxigenului și microorganismelor din aer. Ridichile tratate cu soluția P3 au fost cel mai puțin apreciate de către degustători. După 14 zile de depozitare la temperatura de 4°C (figura 4.11.) ridichile tratate cu soluțiile P1 și P2 și-au menținut la un nivel un foarte ridicat aspectul, culoarea, mirosul, gustul, aroma, au prezentat în continuare o consistență fermă, fără fisuri de suprafață, fără urme de lichid dar, în cazul ridichilor netratate și celor tratate cu soluția P3, pe suprafața

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

acestora au apărut ușoare modificări de culoare(pete galbene) și ale gustului, ceea ce indică începutul degradării sub acțiunea oxigenului și microorganismelor din aer, varianta P1 fiind cea mai apreciată.

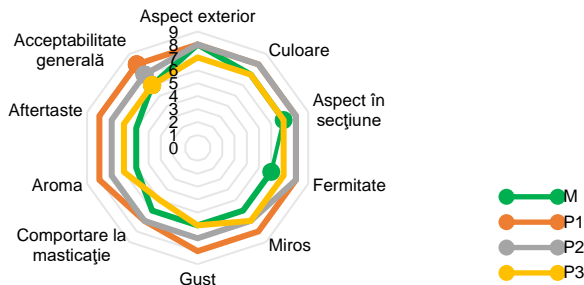


Figura 4.12. Diagrama comparativă a atributelor senzoriale specifice ridichilor depozitate la temperatura de 25°C timp de 7 zile: M-ridichi netratate, P1, P2 și P3 ridichi tratate cu soluții de xilan din lemn de fag cu concentrațiile 2,5%, 5% și 7,5%

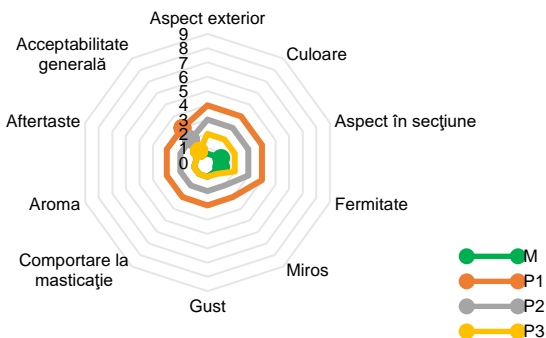


Figura 4.13. Diagrama comparativă a atributelor senzoriale specifice ridichilor depozitate la temperatura de 25°C timp de 14 zile: M-ridichi netratate, P1, P2 și P3 ridichi tratate cu soluții de xilan din lemn de fag cu concentrațiile 2,5%, 5% și 7,5%

Analizând rezultatele prezentate în figura 4.12. se poate observa că ridichile depozitate timp de 7 zile la temperatura de 25°C prezintă ușoare semne de degradare, au pierdut din intensitatea culorii inițiale, au apărut pete galbene pe suprafață care indică primele semne de degradare, și-au păstrat fermitatea și mirosul la un nivel bun de acceptabilitate în timp ce gustul și aroma s-au modificat ușor fără să devină neplăcute. Ridichile netratate au fost cel mai puțin apreciate iar dintre variantele tratate, varianta P1 a fost cea mai apreciată de către degustători. După 14 zile de depozitare la temperatura de 25°C(figura 4.13.) toate ridichile netratate erau complet degradate: înnegrite, cu urme de mucegai, în unele locuri fiind evidentă creșterea

fungică, moi, cu urme de lichid în jur, cu miros neplăcut și din acest motiv nu au mai putut fi considerate proprii consumului uman.

Analizând rezultatele analizei senzoriale efectuate se poate observa că straturile de acoperire pe bază de xilan influențează pozitiv menținerea calității ridichilor pe perioada depozitării, cu condiția asigurării unei temperaturi scăzute, iar perioada de depozitare să nu depășească 14 zile. Depozitarea la temperaturi normale nu asigură menținerea prospețimii mai mult de 7 zile, această temperatură fiind favorabilă atât degradării naturale cât și celei accelerate sub acțiunea oxigenului și microorganismelor din aer. Ridichile tratate cu soluția P1, corespunzătoare unei concentrații de 2,5% xilan din lemn de fag, au fost cel mai apreciate de către degustători în toate condițiile de depozitare analizate. Analizând toate rezultatele analizelor efectuate, atât senzoriale cât și fizico-chimice, se observă că soluțiile de xilan cu concentrațiile de 2,5% și 5% au demonstrat capacitatea de formare de straturi protective, având efectul cel mai bun asupra menținerii caracteristicilor de calitate ale ridichilor tratate pe durata depozitării la temperaturi scăzute. Concentrația de 2,5% xilan a avut efectul cel mai bun asupra pierderii în greutate a ridichilor tratate în toate condițiile de depozitare analizate, acestea fiind cele mai apreciate de către degustători.

4.2.2. Testarea hemicelulozelor de tip xilan în forma nativă în formule de acoperire și de tratare la suprafața a hârtiei de ambalaj alimentar

Scopul acestei etape a programului experimental a fost utilizarea celor două tipuri de hemiceluloză de tip xilan în forma nativă pentru obținerea unor formule de acoperire utilizate la tratarea la suprafața a hârtiei de ambalaj urmată de evaluarea proprietăților funcționale ale hârtiilor tratate rezultate din perspectiva ambalajelor alimentare.

Hemicelulozele tip xilan în forma nativă s-au utilizat la tratarea la suprafața a hârtiei de ambalaj uzual cu gramajul de 50 g/m² sub formă de dispersii apoase cu concentrația 20 g/L. Colile de hârtie de ambalaj cu dimensiunile 20 x 25 cm (L x l), condiționate în prealabil, au fost cântărite pentru determinarea gramajului inițial și apoi supuse unor tratamente la suprafața utilizând cele două soluții de xilan preparate în modul descris anterior. Astfel, cu ajutorul barei Mayer, dispozitiv de aplicare manuală a tratamentelor la suprafața în laborator, probele de hârtie au fost acoperite la suprafața cu câte un strat de xilan din lemn de fag respectiv din știuleți de porumb de cca. 0,75-1,00 g/m² pe fiecare față, astfel încât gramajul final al straturilor de acoperire pe ambele fețe să fie de cca. 1,50-2,00 g/m². După fiecare etapă de tratare la suprafața probele de hârtie acoperite au fost uscate câte 10 min. la temperatura mediului ambiant și 10 min. în etuvă la 60°C, iar apoi au fost condiționate la 23°C și 50% umiditate relativă înainte de a fi testate.

Caracterizarea probelor de hârtie acoperite cu dispersii de hemiceluloză tip xilan

Probele de hârtie tratate la suprafața obținute conform programului experimental au fost analizate în scopul evaluării proprietăților structural-

dimensionale și funcționale din perspectiva ambalajelor alimentare: proprietăți de rezistență mecanică, proprietăți de barieră, proprietăți antimicrobiene.

Proprietățile structural-dimensionale

Suprafețele probelor de hârtie acoperite cu cele două tipuri de hemiceluloză tip xilan precum și ale hârtiei suport înainte de aplicarea tratamentelor la suprafață au fost analizate cu ajutorul microscopiei electronice cu scanare (SEM), în figura 4.14. fiind prezentate imaginile SEM (bară de scară de 100 μm) obținute la o mărire de 1000x.

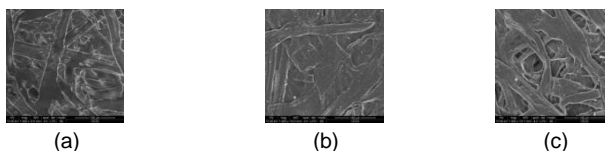


Figura 4.14. Imagini SEM ale mostrelor de hârtie acoperite cu hemiceluloze tip xilan: (a) hârtie suport, (b) hârtie acoperită cu xilan din lemn de fag, (c) hârtie acoperită cu xilan din porumb

Analizând morfologia suprafețelor mostrelor de hârtie cu ajutorul imaginilor SEM se observă o suprafață uniformă cu pori închiși în cazul probei de hârtie acoperită cu xilan din lemn de fag în comparație cu hârtia acoperită cu xilan din porumb care are o suprafață neuniformă cu zone rugoase. Acest aspect confirmă capacitatea de formare film mai bună a xilanului din lemn de fag, comparativ cu cel din știuleți de porumb.

Proprietățile de rezistență mecanică

Tabel 4.7. Valorile proprietăților de rezistență mecanică ale hârtiei suport și hârtiilor tratate cu hemiceluloze de tip xilan

Proprietatea de rezistență, [U.M.]	Hârtia suport	Hârtia acoperită cu xilan din lemn de fag	Hârtia acoperită cu xilan din știuleți de porumb
Rezistența la tracțiune în stare uscată, [kN/m ²]	3,12±0,24 ^a	2,93±0,14 ^b	2,65±0,33 ^c
Rezistența la tracțiune în stare umedă, [kN/m ²]	0,38±0,09 ^c	0,43±0,07 ^b	0,51±0,05 ^a
Rezistența la plesnire, [kPa]	177±8,74 ^c	273±4,58 ^a	232±7,37 ^b

^a Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe linie; Valorile care nu au în comun o literă mică pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$)

Proprietăți de barieră

Proprietățile de barieră au fost evaluate avându-se în vedere diversitatea tipurilor de alimente care necesită ambalarea: proprietăți de barieră la gaze

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

(aer, vapori de apă din atmosferă), proprietăți de barieră la apă, proprietăți de barieră la uleiuri și grăsimi, rezultatele fiind prezentate în tabelele 4.8.-4.10.

Tabel 4.8. Valorile proprietăților de barieră la gaze ale hârtiei suport și hârtiilor tratate cu hemiceluloze de tip xilan

Proprietatea de barieră, [U.M.]	Hârtia suport	Hârtia acoperită cu xilan din lemn de fag	Hârtia acoperită cu xilan din știuleți de porumb
Porozitatea Gurley, [s/100mL]	90±4,04 ^b	167±6,35 ^a	71±5,69 ^c
Viteza de transmisie a vaporilor de apă (WVTR), [g/m ² -zi]	320±8,50 ^a	300±6,43 ^c	310±7,09 ^b

* Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe linie; Valorile care nu au în comun o literă mică pe linie sunt semnificativ diferite (p<0,05)

Tabel 4.9. Valorile proprietăților de barieră la apă ale hârtiei suport și hârtiilor tratate cu hemiceluloze de tip xilan

Proprietatea de barieră, [U.M.]	Hârtia suport	Hârtia acoperită cu xilan din lemn de fag	Hârtia acoperită cu xilan din știuleți de porumb
Unghiul de contact, [°]	63,78±1,04 ^c	73,62±0,86 ^a	68,48±0,92 ^b
Indicele Cobb60, [g/m ²]	27±1,15 ^a	21±0,58 ^b	22±1,00 ^b

* Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe linie; Valorile care nu au în comun o literă mică pe linie sunt semnificativ diferite (p<0,05)

Tabel 4.10. Valorile proprietăților de barieră la uleiuri și grăsimi ale hârtiei suport și hârtiilor tratate cu hemiceluloze de tip xilan

Proprietatea de barieră, [U.M.]	Hârtia suport	Hârtia acoperită cu xilan din lemn de fag	Hârtia acoperită cu xilan din știuleți de porumb
Indicele Cobb-Unger ₁₀ , [g/m ²]	24 ± 1,00 ^a	20 ± 0,58 ^b	21 ± 1,00 ^b
Testul KIT, [număr KIT]	3 ± 0,58 ^b	4 ± 1,0 ^a	4 ± 0,58 ^a

* Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe linie; Valorile care nu au în comun o literă mică pe linie sunt semnificativ diferite (p<0,05)

Proprietăți antimicrobiene

Activitatea antimicrobiană a hârtiilor de ambalaj alimentar are importanță deosebită pentru a putea menține calitatea alimentelor și a prelungi durata de valabilitate a acestora, în ultimii ani, acest aspect fiind intens studiat pentru materialele lignocelulozice. Rezultatele testării probelor de hârtie suport și a celor acoperite cu cele două tipuri de xilan sunt prezentate în figura 4.16.

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

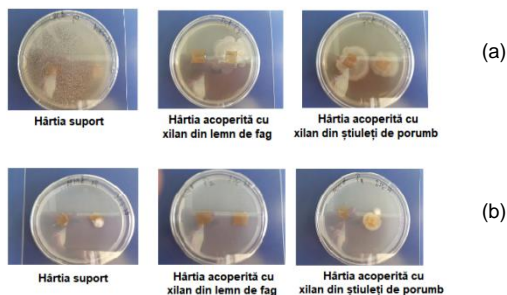


Figura 4.16. Imagini ale plăcilor cu probe de hârtie după incubare: (a) determinarea numărului total de microorganisme (bacterii), (b) determinarea drojdiilor și mucegaiurilor

Analizând imaginile din figura 4.16.a. se poate observa că atât hârtia suport cât și cele tratate la suprafață cu hemiceluloze xilan nu prezintă activitate microbiologică, pe suprafața acestora fiind vizibilă dezvoltarea coloniilor de microorganisme. Cu toate acestea, dezvoltarea microorganismelor pe suprafața hârtiei acoperite cu xilan din lemn de fag este cea mai redusă.

Analizând figura 4.16.b. se poate observa că dintre hârtiile analizate doar hârtia tratată cu xilan din lemn de fag prezintă activitate antifungică, pe suprafața acesteia nu s-au dezvoltat drojii și mucegaiuri în timp ce pe suprafața hârtiei acoperite cu xilan din porumb s-a înregistrat o creștere a acestora comparativ cu hârtia suport.

Capacitatea probelor de hârtie acoperite cu xilanul din lemn de fag de inhibare a dezvoltării bacteriilor patogene *Escherichia coli* și *Staphylococcus aureus* este prezentată în figura 4.17.



Figura 4.17. Imagini ale plăcilor cu probe de hârtie după incubare cu germeni patogeni: (a) *Escherichia coli*, (b) *Staphylococcus aureus*

După cum se poate observa în figura 4.17. nu există nicio zonă de inhibare în jurul epruvetelor de hârtie, atât pentru hârtia suport cât și pentru hârtia acoperită cu xilan din lemn de fag. Cu toate acestea, se poate observa un ușor efect antibacterian al hârtiei acoperite cu xilan din lemn de fag în special față de bacteria patogenă Gram-pozitivă *Staphylococcus aureus*.

Rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele din literatură privind activitatea antimicrobiană a hemicelulozelor tip xilan în stare nativă.

4.3. Concluzii parțiale

Rezultatele obținute în cadrul acestei etape a programului experimental au permis elaborarea următoarelor concluzii parțiale:

- dintre cele două tipuri de hemiceluloze de tip xilan analizate doar xilanul obținut din lemn de fag a dovedit capacitate de formare filme din soluții apoase, la toate concentrațiile analizate, proprietățile acestora fiind direct influențate de concentrația soluțiilor filmogene utilizate;
- testarea proprietăților structural-dimensionale și funcționale ale hârtiilor de ambalaj acoperite cu cele două tipuri de hemiceluloze tip xilan din perspectiva ambalajelor alimentare (de rezistență, de barieră, antimicrobiene) a pus în evidență faptul că utilizarea xilanului din lemn de fag a contribuit la îmbunătățirea mai accentuată acestora comparativ cu xilanul din știuleți de porumb;
- rezultatele obținute în acest studiu au confirmat faptul că utilizarea hemicelulozei tip xilan în stare nativă este limitată de sensibilitatea ridicată la umiditate datorată numărului mare de grupe hidroxil din structura chimică a acestuia, pentru utilizarea la obținerea ambalajelor alimentare fiind necesară modificarea chimică și introducerea în structură a unor grupări hidrofobe.

CAPITOLUL 5. Cercetări privind optimizarea proprietăților funcționale ale hemicelulozei tip xilan în scopul utilizării la obținerea ambalajelor pentru produse alimentare

În acest capitol sunt prezentate două metode de modificare chimică a hemicelulozei de tip xilan din lemn de fag, bazate pe două tipuri de reacții de esterificare: acetilarea xilanului cu alchil dimer cetene (AKD) și acetilarea cu anhidridă acetică. Scopul principal al acestor modificări chimice a fost reducerea caracterului hidrofil al xilanului nativ prin introducerea în structură a unor grupări hidrofobe și utilizarea esterilor de hemiceluloză rezultați în diferite formule de acoperire la suprafața hârtiilor de ambalaj pentru optimizarea proprietăților de barieră impuse ambalajelor alimentare.

5.1. Modificarea proprietăților hemicelulozei de tip xilan prin reacții de esterificare

Grupările hidroxil din structura xilanului reprezintă o oportunitate pentru funcționalizarea chimică, prin atașarea unor grupări funcționale hidrofobe pe lanțurile de hemiceluloză, în acest scop putând fi folosite diferite tipuri de reacții chimice.

Esterificarea este metoda cea mai des folosită pentru modificarea chimică a hemicelulozelor și îmbunătățirea proprietăților hidrofobe necesare pastelor de acoperire a hârtiilor de ambalaj pentru produse alimentare, în literatura de specialitate fiind publicate multe studii referitoare la obținerea și proprietățile xilanului esterificat (de ex. acetilat) [186-191].

5.1.1 Modificarea hemicelulozei de tip xilan prin reacție de acetilare cu alchil dimer cetene (AKD)

Alchil dimer cetenele (AKDs) cunoscute ca agenți de încheiere utilizați în mod tradițional în industria hârtiei și pot conferi hidrofobizarea fibrelor celulozice în mod eficient cu o cantitate mică în soluții apoase.

Studiile recente din literatura de specialitate au analizat reacția AKD cu diferite tipuri de polizaharide dar, până acum, nu sunt studii referitoare la aplicații în domeniul ambalajelor alimentare ale esterilor rezultați din reacția cu xilanul. Reacția AKD cu xilanul, prezentată în figura 5.5., poate avea loc la grupele hidroxil din pozițiile C2 și C3 din structura monomerică a xilanului [23].

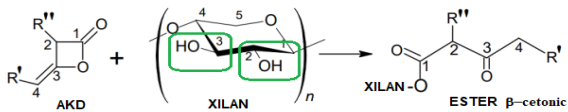


Figura 5.5. Reacția AKD cu xilanul, unde R' și R'' sunt C₁₄H₂₉ [23]

Mecanismul hidrofobizării xilanului nativ prin reacția cu AKD presupune două etape:

- retenția particulelor de AKD la suprafața particulelor de xilan aflate în dispersie apoasă, realizată prin agitarea intensă a amestecului de reactanți și
- reacția AKD cu grupele hidroxil ale xilanului, realizată în timpul uscării filmului sau hârtiei tratate.

Evaluarea performanțelor xilanului unctționalizat cu AKD la obținerea hârtiilor de ambalaj alimentar

Pentru evaluarea performanțelor xilanului funcționalizat prin reacția cu AKD la obținerea hârtiilor de ambalaj alimentar acesta a fost utilizat în compoziția straturilor de acoperire la suprafața ale hârtiei. În această etapă a programului experimental au fost efectuate o serie de tratamente la suprafața hârtiei suport, în formulele de acoperire utilizându-se amestecuri de xilan cu diferite concentrații de AKD (0,2%-10,0%) raportate la cantitatea de xilan absolut uscat. Amestecurile de xilan și AKD au fost aplicate într-un singur strat (monostat) și în straturi succesive (multistat) cu compoziții omogene și în doze care să asigure o depunere de 4,5-5 g/m² (pe ambele fețe ale hârtiei).

Obținerea și caracterizarea hârtiilor acoperite cu amestecuri de xilan-AKD prin aplicare într-un singur strat

În vederea identificării grupelor funcționale esterice, formate prin reacția xilanului cu AKD, probele de hârtie au fost analizate din punct de vedere structural prin tehnici FT-IR și SEM. Pentru evaluarea conformării cu cerințele necesare ambalajelor alimentare, probele de hârtie apoi au fost evaluate din punct de vedere al proprietăților de barieră și al proprietăților de rezistență mecanică, rezultatele fiind prezentate în tabelele 5.5.-5.8.

Hârtia suport a fost considerată probă martor pentru evaluarea eficacității straturilor de acoperire aplicate iar hârtia acoperită cu xilan nativ pentru evaluarea eficacității modificărilor chimice aduse xilanului.

Tabel 5.5. Valorile proprietăților de rezistență mecanică ale hârtiilor tratate cu amestecuri xilan-AKD

Proprietatea de rezistență, [U.M.]		Rezistența la tracțiune în stare uscată, [kN/m ²]	Rezistența la tracțiune în stare umedă, [kN/m ²]	Rezistența la plesnire, [kPa]
Proba de hârtie	Cod			
Hârtie suport	P0	3,12 ± 0,24 ^{ac}	0,38 ± 0,09 ^c	177 ± 8,74 ^d
Hârtie tratată cu xilan nativ	P1	3,19 ± 0,08 ^{bc}	0,43 ± 0,07 ^b	259 ± 9,64 ^c
Hârtie tratată cu xilan -0,2% AKD	P2	3,26 ± 0,14 ^b	0,50 ± 0,06 ^a	266 ± 8,02 ^c
Hârtie tratată cu xilan-0,5% AKD	P3	3,36 ± 0,15 ^a	0,51 ± 0,07 ^a	270 ± 5,51 ^c
Hârtie tratată cu xilan-1,0% AKD	P4	3,31 ± 0,14 ^b	0,52 ± 0,08 ^a	275 ± 6,11 ^b
Hârtie tratată cu xilan-1,5% AKD	P5	3,32 ± 0,11 ^b	0,53 ± 0,08 ^a	277 ± 5,50 ^b
Hârtie tratată cu xilan-2,5% AKD	P6	3,42 ± 0,22 ^a	0,53 ± 0,09 ^a	294 ± 5,29 ^a
Hârtie tratată cu xilan-5,0% AKD	P7	3,40 ± 0,17 ^a	0,52 ± 0,03 ^a	291 ± 6,03 ^a
Hârtie tratată cu xilan-7,5% AKD	P8	3,39 ± 0,13 ^a	0,54 ± 0,05 ^a	277 ± 5,69 ^b
Hârtie tratată cu xilan-10,0% AKD	P9	3,26 ± 0,13 ^b	0,50 ± 0,04 ^a	276 ± 6,66 ^b

* Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană; Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$)

Tabel 5.6. Valorile proprietăților de barieră a gaze ale hârtiilor tratate cu amestecuri xilan-AKD

Proprietatea de barieră, [U.M.]		Porozitatea Gurley, [s/100mL]	Viteza de transmisie a vaporilor de apă (WVTR), [g/m ² ·zi]
Proba de hârtie	Cod		
Hârtie suport	P0	90 ± 4,04 ^g	320 ± 8,50 ^a
Hârtie tratată cu xilan nativ	P1	165 ± 5,03 ^f	290 ± 4,51 ^b
Hârtie tratată cu xilan-0,2% AKD	P2	184 ± 5,29 ^e	280 ± 6,08 ^{bc}
Hârtie tratată cu xilan-0,5% AKD	P3	217 ± 6,56 ^c	270 ± 4,73 ^c
Hârtie tratată cu xilan-1,0% AKD	P4	265 ± 5,57 ^a	260 ± 5,51 ^d
Hârtie tratată cu xilan -1,5% AKD	P5	272 ± 4,58 ^a	260 ± 5,13 ^d
Hârtie tratată cu xilan-2,5% AKD	P6	274 ± 4,51 ^a	230 ± 3,71 ^e
Hârtie tratată cu xilan-5,0% AKD	P7	228 ± 5,13 ^b	220 ± 4,00 ^f
Hârtie tratată cu xilan-7,5% AKD	P8	203 ± 4,36 ^d	210 ± 4,58 ^g
Hârtie tratată cu xilan-10,0% AKD	P9	200 ± 7,64 ^d	210 ± 2,65 ^g

* Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană; Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$)

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

Tabel 5.7. Valorile proprietăților de barieră la apă ale hârtiilor tratate cu amestecuri xilan-AKD

Proprietatea de barieră, [U.M.]		Unghiul de contact, [°]	Indicele Cobb ₆₀ , [g/m ²]
Proba de hârtie	Cod		
Hârtie suport	P0	63,78 ± 1,04 ^a	27 ± 1,15 ^a
Hârtie tratată cu xilan	P1	74,20 ± 0,64 ⁱ	25 ± 1,06 ^b
Hârtie tratată cu xilan-0,2% AKD	P2	76,36 ± 0,67 ^e	23 ± 0,89 ^{cd}
Hârtie tratată cu xilan-0,5% AKD	P3	77,20 ± 0,77 ^d	22 ± 0,40 ^d
Hârtie tratată cu xilan-1,0% AKD	P4	77,81 ± 0,66 ^d	21 ± 0,45 ^e
Hârtie tratată cu xilan-1,5% AKD	P5	77,93 ± 0,94 ^d	21 ± 0,90 ^{ef}
Hârtie tratată cu xilan-2,5% AKD	P6	82,43 ± 0,81 ^c	21 ± 0,51 ^e
Hârtie tratată cu xilan-5,0% AKD	P7	82,62 ± 0,46 ^e	21 ± 0,97 ^e
Hârtie tratată cu xilan-7,5% AKD	P8	83,84 ± 0,84 ^b	20 ± 0,66 ^f
Hârtie tratată cu xilan-10,0% AKD	P9	84,28 ± 0,70 ^a	19 ± 0,52 ^g

* Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană; Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană sunt semnificativ diferite (p<0,05)

Tabel 5.8. Valorile proprietăților de barieră la uleiuri și grăsimi ale hârtiilor tratate cu amestecuri xilan-AKD

Proprietatea de barieră, [U.M.]		Indicele Cobb Unger ₁₀ , [g/m ²]	Testul KIT, [număr KIT]
Proba de hârtie	Cod		
Hârtie suport	P0	24 ± 1,00 ^a	3 ± 0,58 ^f
Hârtie tratată cu xilan	P1	23 ± 0,40 ^b	4 ± 1,00 ^e
Hârtie tratată cu xilan-0,2% AKD	P2	22 ± 0,43 ^c	5 ± 0,58 ^d
Hârtie tratată cu xilan-0,5% AKD	P3	20 ± 0,38 ^d	5 ± 1,00 ^d
Hârtie tratată cu xilan-1,0% AKD	P4	19 ± 0,27 ^e	5 ± 0,58 ^d
Hârtie tratată cu xilan-1,5% AKD	P5	19 ± 0,20 ^e	5 ± 0,58 ^d
Hârtie tratată cu xilan-2,5% AKD	P6	19 ± 0,36 ^e	6 ± 0,58 ^c
Hârtie tratată cu xilan-5,0% AKD	P7	18 ± 0,29 ^f	7 ± 0,58 ^b
Hârtie tratată cu xilan-7,5% AKD	P8	17 ± 0,34 ^g	7 ± 1,00 ^b
Hârtie tratată cu xilan- 0,0% AKD	P9	17 ± 0,37 ^g	8 ± 1,15 ^a

* Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană; Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană sunt semnificativ diferite (p<0,05)

Din analiza rezultatelor prezentate se poate observa că prin aplicarea straturilor de acoperire proprietățile hârtiilor acoperite analizate s-au îmbunătățit comparativ cu hârtia suport, adaosul de AKD în formulele de acoperire contribuind de asemenea la îmbunătățirea acestora comparativ cu hârtia acoperită cu xilan nativ. Adaosul de 2,5% AKD a indicat obținerea celor mai bune rezultate cu un consum minim, fiind considerat un adaos optim pentru formule de acoperire utilizate pentru obținerea unor hârtii de ambalaj alimentar cu proprietăți adecvate.

5.1.2. Modificarea hemicelulozei de tip xilan prin reacție de acetilare cu anhidridă acetică

În cadrul programului experimental, hemiceluloza de tip xilan din lemn de fag a fost esterificată prin acetilare cu anhidridă acetică astfel: înainte de acetilare xilanul nativ din lemn de fag, în formă solidă, uscat anterior în etuvă a fost supus unui proces de activare prin amestecare cu acid acetic glacial și de termostatare la temperatura de 50°C timp de 5 min. Amestecul de xilan activat a fost apoi răcit la 25°C în baie de gheață după care s-a adăugat anhidrida acetică. Reacția de acetilare a fost catalizată cu acid sulfuric concentrat H_2SO_4 ($c=98\%$). Pentru perfectarea reacției de acetilare amestecul de reacție a fost menținut sub agitare continuă timp de 1h la 50°C. După acetilare, acetatul de xilan a fost precipitat cu 150 ml etanol 95%. Produșii reziduali de acetilare au fost îndepărtați prin spălarea acetatului de xilan de 4 ori cu câte 100 ml etanol și filtrarea pe pâlnia Büchner. Acetatul de xilan rezultat a fost uscat în etuvă timp de 24 ore la 40°C apoi a fost cântărit pentru determinarea cantității de xilan acetilat rezultate [117]. Gradul de derivatizare a xilanului a fost evaluat prin determinarea titrimetrică a gradului de substituție și prin analiza spectrelor FT-IR.

Gradul de acetilare al xilanului (AG), determinat titrimetric în urma acetilării xilanului cu anhidrida acetică în condițiile prezentate, a fost de 13,70±0,28%, gradul de substituție (DS) calculat pe baza gradului de acetilare a fost de 0,487±0,033, iar randamentul total reacției de acetilare a fost de 70,57±0,63%.

Reacția de acetilare a xilanului este prezentată schematic în figura 5.19.

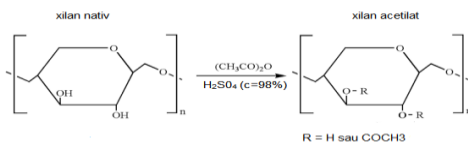


Figura 5.19. Reacția de acetilare a xilanului [226]

Obținerea și caracterizarea hârtiilor acoperite cu xilan acetilat cu anhidridă acetică prin aplicare într-un singur strat

În acest scop, s-au efectuat tratamente la suprafața hârtiei suport cu dispersii de xilan acetilat 2,5% aplicate într-un singur strat de acoperire pe fiecare față a colii de hârtie în doze stabilite astfel încât sa asigure o acoperire totală de 4,5-5 g/m² pe ambele fețe ale hârtiei. Dispersia de xilan acetilat a fost agitată magnetic pentru omogenizare timp 24h la 1500 rot/min. și apoi a fost aplicată la suprafața hârtiei suport cu ajutorul aplicatorului automat TQC Sheen. Pentru tratarea, uscarea, condiționarea și testarea mostrelor de hârtie s-au folosit aceleași proceduri de lucru prezentate în capitoul 4 din teză. Seria de hârtii acoperite cu xilan acetilat monostrat a fost codificată P14.

5.2. Evaluarea performanțelor hemicelulozei tip xilan modificată chimic prin cele două tipuri reacții de esterificare la obținerea hârtiilor de ambalaj alimentar

În scop stabilirii metodei optime de esterificare a hemicelulozei de tip xilan, au fost analizate comparativ cele două tipuri de hemiceluloză tip xilan modificate chimic prin reacție cu alchil dimer cetene (adaos de 2,5% AKD) și prin acetilare directă cu anhidridă acetică obținute în laborator în modul descris anterior în acest capitol.

Caracterizarea structurală prin spectroscopie FT-IR

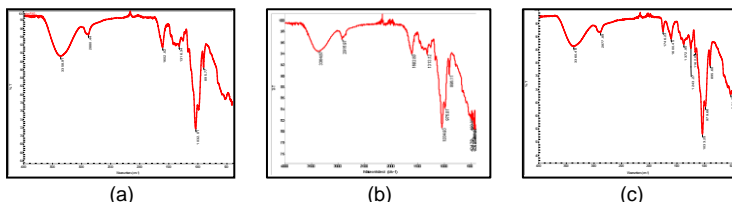


Figura 5.22. Spectrele FT-IR pentru: (a) xilan nativ din lem de fag, (b) xilan din lemn de fag hidrofobizat cu 2,5% AKD, (c) xilan din lemn de fag acetilat cu anhidridă acetică

Apariția benzilor de vibrație caracteristică picurilor de absorbție în domeniul $1716\text{-}1733\text{ cm}^{-1}$ confirmă formarea esterilor β -cetonici, datorate legăturilor chimice dintre xilan și AKD (figura 5.22.b) iar intensificarea benzii de absorbție de la 1746 cm^{-1} este specifică grupărilor acetil (figura 5.22.c).

Caracterizarea structurală prin spectrometrie $^1\text{H-RMN}$

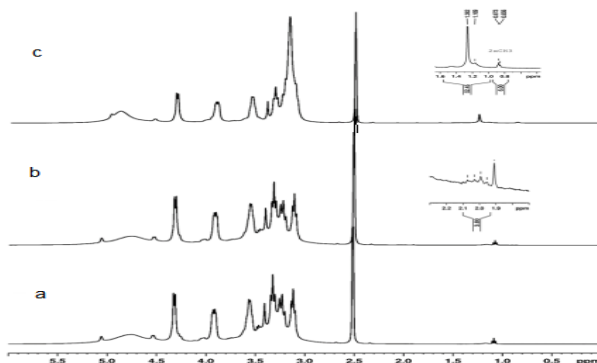


Figura 5.23. Spectrele $^1\text{H RMN}$ pentru: (a) xilan nativ din lem de fag, (b) xilan din lemn de fag acetilat cu anhidridă acetică, (c) xilan din lemn de fag hidrofobizat cu 2,5% AKD

Spectrele ^1H RMN prezintă semnale intense corespunzătoare protonilor unităților de xiloză din lanțul principal nesubstituit, precum și semnale mai puțin intense atribuite grupărilor OH (figura 5.23.a). În cazul xilanului hidrofobizat cu 2,5% AKD (figura 5.23.c) se observă o distribuție mai largă a semnalelor, datorită faptului că dispersia de xilan-2,5%AKD prezintă viscozitate mai mare. Spectrul xilanului hidrofobizat cu 2,5%AKD prezintă două semnale distincte între 1,2 și 1,5 ppm, ce corespund protonilor din grupele metilen ($=\text{CH}_2$) din lanțul lung al AKD și un semnal la 0,8 ppm ce corespunde grupărilor $-\text{CH}_3$. Semnalele din spectrul ^1H RMN (figura 5.23.a,b,c) situate în intervalul 3,3–5,0 ppm sunt atribuite protonilor din inelul xilanului. Pentru xilanul acetilat cu anhidridă acetică (figura 5.23.b), semnalul puternic la 2,0 ppm este specific protonilor din grupele acetil ($-\text{CH}_3\text{-CO-}$) ceea ce confirmă acetilarea hemicelulozei tip xilan.

Caracterizarea stabilității termice a xilanului nativ și a derivaților de xilan

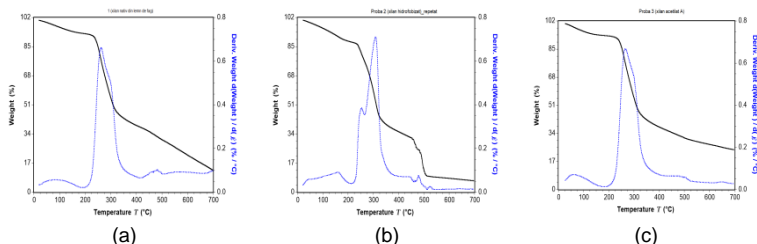


Figura 5.24. Curbele TGA pentru: (a) xilan nativ din lemn de fag, (b) xilan din lemn de fag hidrofobizat cu 2,5% AKD, (c) xilan din lemn de fag acetilat cu anhidridă acetică

Din datele prezentate în figura 5.24. se observă că în stadiul incipient al încălzirii are loc o scădere bruscă a masei pentru toate probele de xilan, proces datorat pierderii de apă din probă (25-100°C). În cazul xilanului nativ se observă că la o pierdere în greutate de 50%, temperatura de descompunere a masei de xilan a început la ~305°C (figura 5.24.a). În cazul xilanului hidrofobizat cu 2,5%AKD se observă că, la o pierdere în greutate de 50%, descompunerea s-a petrecut începând de la temperatura de ~305°C, respectiv ~475°C, urmată de o altă treaptă de descompunere de la temperatura de ~ 475°C, respectiv ~510°C (figura 5.24.b). În cazul xilanului acetilat cu anhidridă acetică, la pierderea de 50% în greutate, descompunerea a început la temperatura de ~ 305°C, respectiv ~375°C (figura 5.24.c). Analizând rezultatele prezentate, se observă o creștere a stabilității termice a xilanului modificat chimic, comparativ cu xilanul nativ, ca urmare a scăderii numărului de grupări $-\text{OH}$ rămase libere după acetilare, grupări care sunt oxidate în timpul încălzirii. O stabilitate termică mai bună s-a observat în cazul xilanului hidrofobizat cu AKD comparativ cu cea a xilanului acetilat cu anhidridă acetică.

Caracterizarea hârtiilor acoperite cu xilan nativ și modificat prin reacții de esterificare

Efectul modificării chimice a xilanului din lemn de fag prin reacțiile de esterificare prezentate, reflectat în îmbunătățirea hidrofobicității xilanului, a fost analizat prin evaluarea comparativă a proprietăților structurale, de barieră și de rezistență mecanică ale hârtiilor acoperite într-un singur strat (4,5-5 g/m²) cu xilan hidrofobizat cu 2,5% AKD și cu xilan acetilat cu anhidridă acetică. Au fost alese pentru evaluare hârtia suport (P0), hârtia acoperită cu xilan nativ (P1), hârtia acoperită cu xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD (P6) și hârtia acoperită cu xilan acetilat (P14).

Tabel 5.13. Valorile proprietăților de rezistență mecanică și de barieră ale hârtiilor tratate cu xilan nativ și xilan esterificat prin aplicare de tip monostrat

Proba de hârtie	Hârtie suport	Hârtie tratată cu xilan nativ	Hârtie tratată cu xilan-2,5%AKD	Hârtie tratată cu xilan acetilat
Cod	P0	P1	P6	P14
Număr de straturi	0	1	1	1
Denumirea proprietății, [U.M.]				
Gramaj mediu, [g/m ²]	50,48±0,15 ^{bb}	55,04±0,25 ^{aa}	54,80±0,27 ^{aa1}	54,80±0,20 ^{aa1}
Proprietăți de rezistență				
Rezistența la tracțiune în stare uscată, [kN/m ²]	3,12±0,24 ^{dd}	3,19±0,08 ^{cc}	3,42±0,22 ^{aa1}	3,33±0,22 ^{bb2}
Rezistența la tracțiune în stare umedă, [kN/m ²]	0,38±0,09 ^{bb}	0,50±0,07 ^{aa}	0,53±0,04 ^{aa1}	0,52±0,06 ^{aa1}
Rezistența la plesnire, [kPa]	177±8,74 ^{dd}	259±9,64 ^{cc}	294±5,29 ^{aa1}	282±6,24 ^{bb2}
Proprietăți de barieră				
Porozitatea Gurley, [s/100mL]	90±4,04 ^{dd}	165±5,03 ^{bb}	274±4,51 ^{aa1}	127±5,03 ^{cc2}
Viteza de transmisie a vaporilor de apă (WVTR), [g/m ² ·zi]	320±8,50 ^{aa}	290±4,51 ^{bb}	230±3,79 ^{cc1}	225±4,93 ^{cc1}
Unghiul de contact, [°]	63,78±1,04 ^{cc}	74,20±0,64 ^{bb}	82,43±0,81 ^{aa1}	82,73±0,60 ^{aa1}
Indicele Cobb ₆₀ , [g/m ²]	27±1,15 ^{aa}	25±1,06 ^{bb}	21±0,51 ^{cc2}	24±1,0 ^{bb1}
Indicele Cobb-Unger ₁₀ , [g/m ²]	24±1,00 ^{aa}	22±0,40 ^{bb}	19±0,36 ^{dd2}	20±0,79 ^{cc1}
Testul KIT, [număr KIT]	3±0,58 ^{cc}	4±1,00 ^{bb}	6±0,58 ^{aa1}	4±1,00 ^{bb2}

* Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe linie; influența tipului de xilan (nativ sau modificat chimic) a fost evidențiată cu majuscule pe linie; influența tipului de reacție de esterificare (cu AKD sau anhidridă acetică) a fost evidențiată cu cifre pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică/majusculă/cifră pe linie sunt semnificativ diferite (p<0,05)

5.3. Concluzii parțiale

Rezultatele obținute în cadrul acestei etape a programului experimental au permis elaborarea următoarelor concluzii parțiale:

- hemiceluloza de tip xilan din lemn de fag poate fi modificată chimic prin reacții de esterificare;
- reacțiile de esterificare alese pentru modificarea chimică a xilanului nativ au fost reacții de acetilare cu alchil dimer cetene (AKD) și cu anhidridă acetică;
- reactanții utilizați pentru modificarea chimică sunt reactivi accesibili, alchil dimer cetenele (AKD) sunt aditivi comuni utilizați la fabricarea hârtiei iar anhidrida acetică este cea mai simplă anhidridă acidă izolabilă, fiind un reactiv des folosit în sinteza organică; cele două tipuri de reacții de esterificare alese nu necesită condiții de reacție deosebite și nu sunt reacții periculoase (generatoare de produși toxici sau explozive);
- modificarea structurală a hemicelulozei de tip xilan prin reacțiile de acetilare alese a fost confirmată prin diferite tehnici experimentale (SEM, FT-IR, ¹H-RMN, TGA);
- în cazul hârtiilor acoperite cu xilan hidrofobizat cu alchil dimer cetene (AKD) creșterea adaosului de AKD (%) contribuie la îmbunătățirea proprietăților acestora, adaosul optim fiind 2,5% AKD (raportat la cantitatea de xilan nativ absolut uscat) ;
- gradul de substituție al xilanului acetilat obținut în cadrul programului experimental, determinat titrimetric, a fost 0,487+0,033, cu un randament al reacției de acetilare de 70,57+0,63%;
- cele două tipuri de hemiceluloze de tip xilan modificate chimic prin reacții de esterificare pot fi utilizate la obținerea unor straturi de acoperire a hârtiilor de ambalaj sub forma unor dispersii apoase diluate aplicate monostrat sau multistrat;
- testarea proprietăților structurale și funcționale (de rezistență, de barieră) ale hârtiilor de ambalaj acoperite cu cele două tipuri de xilan esterificat a evidențiat faptul că utilizarea xilanului modificat chimic în formulele de acoperire a contribuit la îmbunătățirea acestora comparativ cu hârtia acoperită cu xilan nativ, valorile pentru cele două tipuri de xilan modificat fiind relativ similare;
- prin aplicarea straturilor de acoperire omogene pe baza de xilan hidrofobizat cu AKD în sistem multistrat (dublu-strat sau triplu-strat) s-au obținut proprietăți barieră îmbunătățite, la un gramaj constant al stratului de acoperire (4,5-5g/m²), comparativ cu aplicarea într-un singur strat;
- prin reacțiile de acetilare s-a realizat creșterea gradului de hidrofobizare a xilanului, unghiul de contact cu apa înregistrând cea mai mare valoare (82,73°) în cazul hârtiilor acoperite cu xilan acetilat cu anhidridă acetică (P16), dar mai mici de 90°;
- proprietățile de barieră la uleiuri și grăsimi au fost îmbunătățite în cazul acoperirilor cu xilan hidrofobizat cu 10% AKD s-au obținut valori KIT 8, valori comparabile cu hârtiile existente în prezent pentru ambalaje alimentare acoperite cu polimeri sintetici sau compuși fluorochimici.

CAPITOLUL 6. Testarea derivaților de xilan în formule complexe la obținerea ambalajelor pentru produse alimentare

În acest capitol au fost testate două formule complexe de utilizare a hemicelulozelor de tip xilan în stare nativă și modificate chimic în scopul îmbunătățirii performanțelor pentru ambalaje alimentare, în special a proprietăților bioactive: (i) prin utilizarea lor în amestecuri cu alți biopolimeri și (ii) prin utilizarea în amestecuri cu alți compuși chimici, anorganici sau organici, cu proprietăți active recunoscute. Biopolimerii selectați pentru utilizarea în amestec cu hemiceluloza tip xilan au fost: celuloza nanocristalină și chitosanul, ambii proveniți din surse regenerabile, vegetale și animale, care se regăsesc din abundență în natură. Atât nanoceluloza cât și chitosanul au o bună capacitate filmogenă fiind considerați biopolimeri non-toxici, biocompatibili și biodegradabili. Prin proprietățile specifice, celuloza nanocristalină poate contribui la îmbunătățirea proprietăților structurale, mecanice și a proprietăților de barieră la aer, la uleiuri și grăsimi ale ambalajelor, iar chitosanul, cunoscut pentru proprietățile bacteriostatice și antioxidante puternice, poate oferi o barieră de protecție adecvată la acțiunea microorganismelor asigurând calitatea senzorială și nutrițională a alimentelor ambalate. Compușii chimici anorganici selectați pentru utilizarea în amestecuri pe bază de hemiceluloză tip xilan au fost nanoparticulele de oxizi metalici, respectiv oxidul de zinc (ZnO) și oxidul de cupru (II) (CuO), ambii recunoscuți pentru proprietățile antimicrobiene (bacterii, fungi, virusuri). Dintre compușii chimici organici a fost selectat uleiul esențial de *Lophanthus*, având ca și component principal (94,89%) estragolul (1-alil-4-metoxibenzen), un analog alilbenzenic cu proprietăți antimicrobiene și o bună capacitate antioxidantă, considerat non-toxic și utilizat pe scară largă ca ingredient în diferite preparate medicinale, aromatizante sau băuturi alcoolice.

Filmele și hârtiile obținute prin utilizarea acestor amestecuri au fost evaluate din punct de vedere structural-dimensional și al proprietăților funcționale în scopul identificării compoziției optime care să contribuie la îmbunătățirea proprietăților ambalajelor alimentare și conformarea cu cerințele impuse acestora.

6.1. Amestecuri pe bază de biopolimeri: xilan nativ, derivați de xilan, celuloză nanocristalină și chitosan

6.1.1. Obținerea filmelor din amestecuri de biopolimeri: stabilirea compoziției optime; caracterizarea filmelor obținute

În această etapă a programului experimental au fost studiate diferite amestecuri biopolimerice pe bază de xilan din lemn de fag (în forma nativă și cei doi derivați de xilan obținuți în laborator) și celuloză nanocristalină respectiv chitosan, amestecuri utilizate pentru obținerea de filme alimentare sau ca formule de acoperire pentru tratarea la suprafață a hârtiilor de ambalaj alimentar.

Obținerea filmelor biopolimerice

Pentru obținerea filmelor de xilan nativ și din derivați de xilan s-au utilizat dispersii apoase cu concentrația masică de 2,5%. Pentru îmbunătățirea rezistenței și a flexibilității filmelor pe bază de xilan în suspensiile apoase obținute s-a adăugat cu rol de plastifiant, glicerol de origine vegetală (99,5%) în proporție de 30%, raportat la cantitatea de xilan nativ/derivat de xilan absolut uscat. Pentru obținerea filmelor pe bază de celuloză nanocristalină s-a utilizat produsul comercial ca atare, suspensie apoasă 6% sub formă de gel, iar pentru obținerea filmelor pe bază de chitosan s-a utilizat o dispersie omogenă de chitosan 2,5% în soluție de acid acetic 1%, sub formă de gel. Pentru acestea nu a fost necesară adăugarea de glicerol deoarece atât celuloza nanocristalină cât și chitosanul au o bună capacitate de formare film cu o bună flexibilitate.

Caracterizarea filmelor biopolimerice obținute

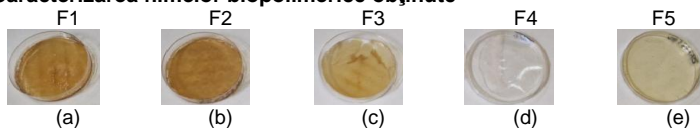


Figura 6.2. Filme biopolimerice cu compoziție omogenă:

(a) xilan nativ, (b) xilan hidrofobizat cu AKD, (c) xilan acetilat cu anhidridă acetică, (d) celuloză nanocristalină, (e) chitosan

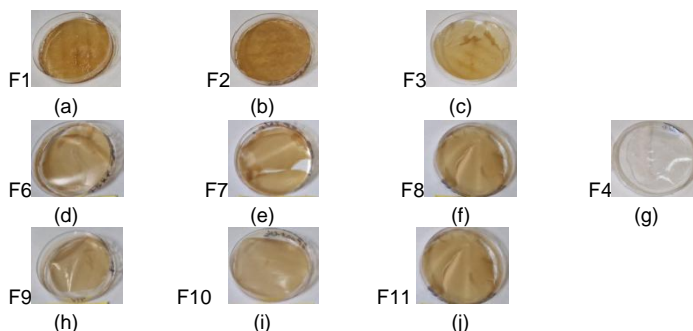


Figura 6.3. Filme biopolimerice obținute din amestecuri de xilan și CNC:

(a) xilan nativ, (b) xilan hidrofobizat cu AKD, (c) xilan acetilat, (d) amestec xilan nativ-CNC (3:1), (e) amestec xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD-CNC (3:1), (f) amestec xilan acetilat-CNC (3:1), (g) celuloză nanocristalină, (h) amestec xilan nativ-CNC (1:1), (i) amestec xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD-CNC (1:1), (j) amestec xilan acetilat-CNC (1:1)

Filmelor biopolimerice obținute din amestecuri pe bază de xilan și celuloză nanocristalină sunt transparente, inodore și continue, omogene, flexibile iar culoarea este brun-deschis asemănătoare soluțiilor filmogene din care au fost obținute, fiind direct influențate de culoarea brună a dispersiilor de xilani și de proporția acestora în amestec.

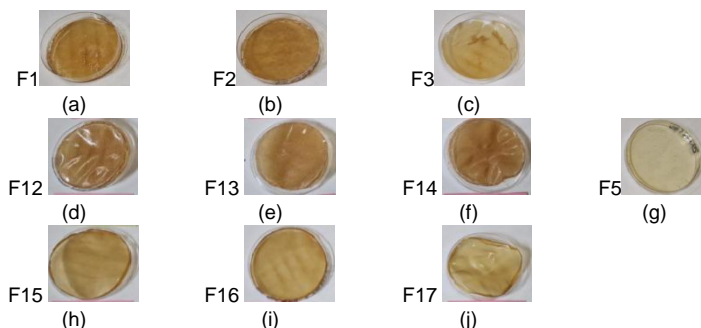


Figura 6.4. Filme biopolimerice obținute din amestecuri de xilan și chitosan:

(a) xilan nativ, (b) xilan hidrofobizat cu AKD, (c) xilan acetilat, (d) amestec xilan nativ-chitosan (3:1), (e) amestec xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD-chitosan (3:1), (f) amestec xilan acetilat-chitosan (3:1), (g) chitosan, (h) amestec xilan nativ-chitosan (1:1), (i) amestec xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD-chitosani (1:1), (j) amestec xilan acetilat-chitosan (1:1)

Filmelor biopolimerice obținute din amestecuri pe bază de xilani și chitosan sunt transparente, inodore și continue, omogene, flexibile iar culoarea este brună, asemănătoare soluțiilor filmogene din care au fost obținute.

Grosimea și solubilitatea în apă a filmelor

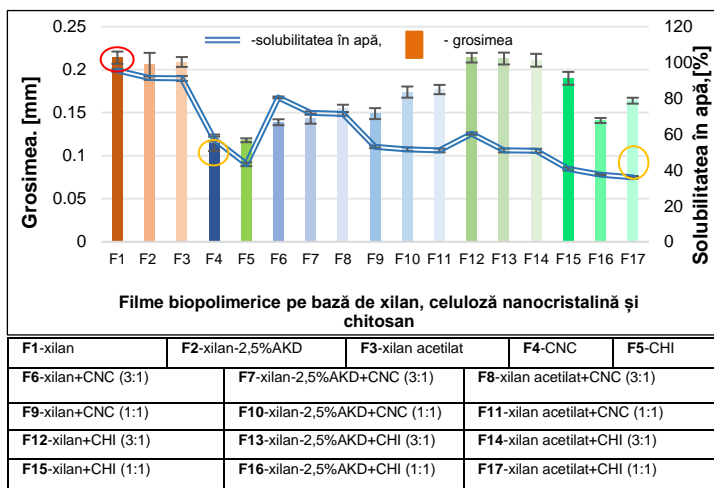


Figura 6.5. Proprietățile filmelor biopolimerice obținute din xilan nativ, derivați de xilan, celuloză nanocristalină, chitosan și amestecuri ale acestora

6.1.2. Testarea amestecurilor de biopolimeri la obținerea hârtiei de ambalaj: acoperiri omogene; acoperiri compozite; acoperiri stratificate

Pentru evaluarea performanțelor amestecurilor de biopolimeri pe bază de xilan și derivați de xilan la obținerea hârtiilor de ambalaj alimentar, amestecurile cu compozițiile prezentate anterior la obținerea filmelor biopolimerice, au fost utilizate ca straturi de acoperire în diferite tipuri de tratamente la suprafața hârtiei suport. Aceste formule de acoperire au fost aplicate într-un singur strat (monostrat) și în straturi succesive (multistrat) cu compoziții omogene și eterogene, în doze stabilite pentru a se asigura o depunere de 4,5-5 g/m² (pe ambele fețe ale hârtiei).

Tabel 6.6. Codificarea probelor de hârtie acoperite cu amestecuri biopolimerice și compoziția straturilor de acoperire

Cod probă	Compoziție straturi de acoperire, [%]				Chitosan
	Xilan nativ	Xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD	Xilan acetilat cu anhidridă acetică	Celuloză nanocristalină	
P17	75	-	-	25	-
P18	-	75	-	25	-
P19	-	-	75	25	-
P20	50	-	-	50	-
P21	-	50	-	50	-
P22	-	-	50	50	-
P23	75	-	-	-	25
P24	-	75	-	-	25
P25	-	-	75	-	25
P26	50	-	-	-	50
P27	-	50	-	-	50
P28	-	-	50	-	50

Tabel 6.9. Codificarea probelor de hârtie acoperite în dublu strat și compoziția straturilor de acoperire

Cod probă	Compoziție straturi de acoperire, [%]				Chitosan
	Xilan nativ	Xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD	Xilan acetilat cu anhidridă acetică	Celuloză nanocristalină	
P29	100 (stratul superior)	-	-	100 (stratul de bază)	-
P30	-	100 (stratul superior)	-	100 (stratul de bază)	-
P31	-	-	100 (stratul superior)	100 (stratul de bază)	-
P32	100 (stratul de bază)	-	-	-	100 (stratul superior)
P33	-	100 (stratul de bază)	-	-	100 (stratul superior)
P34	-	-	100 (stratul de bază)	-	100 (stratul superior)

6.2. Acoperiri compozite pe bază de amestecuri de xilan nativ, derivați de xilan și compuși cu proprietăți active

În această etapă a programului experimental hârtia suport a fost acoperită cu diferite tipuri de amestecuri compozite pe bază de xilan din lemn de fag în stare nativă și derivați de xilan și o serie de compuși cu proprietăți active (antioxidante, antimicrobiene) recunoscute: nanoparticule de oxizi minerali (ZnO și CuO) și ulei esențial de *Lophanthus* extras din *Agastache foeniculum*, plante acclimatizate în cultura autohtonă (Aromat de Buzău).

Pentru obținerea amestecurilor compozite initial au fost pregătite dispersiile apoase cu concentrația masică de 2,5% pe bază de xilan și derivați de xilan la care s-au adăugat cantități corespunzătoare din dispersii apoase de ZnO (20%), CuO (10%) și extract alcoolic de ulei esențial de *Lophanthus* (10%).

Tabel 6.11. Codificarea probelor de hârtie acoperite cu amestecuri compozite și compoziția straturilor de acoperire

Cod probă	Compoziție straturi de acoperire, [%]					
	Xilan nativ	Xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD	Xilan acetilat cu anhidridă acetică	ZnO nanoparticule	CuO nanoparticule	Ulei esențial de <i>Lophanthus</i>
P35	100	-	-	10	-	-
P36	-	100	-	10	-	-
P37	-	-	100	10	-	-
P38	100	-	-	20	-	-
P39	-	100	-	20	-	-
P40	-	-	100	20	-	-
P41	100	-	-	-	10	-
P42	-	100	-	-	10	-
P43	-	-	100	-	10	-
P44	100	-	-	-	20	-
P45	-	100	-	-	20	-
P46	-	-	100	-	20	-
P47	100	-	-	-	-	10
P48	-	100	-	-	-	10
P49	-	-	100	-	-	10

Amestecurile compozite au fost aplicate la suprafața hârtiei suport într-un singur strat pe fiecare față a hârtiei, în doze stabilite pentru asigurarea unei depuneri de 4,5-5,0 g/m² pentru fiecare probă de hârtie, utilizându-se modul de lucru descris anterior pentru tratarea, uscarea, condiționarea și testarea acestora.

Obținerea și caracterizarea hârtiilor acoperite cu amestecuri de xilan nativ și derivați de xilan și nanoparticule de ZnO

În această etapă au fost pregătite amestecuri compozite pe bază de xilan nativ sau derivați de xilan și nanoparticule de oxid de zinc adăugate în proporție de 10%, respectiv 20%, raportate la cantitățile absolut uscate de xilan nativ sau derivați de xilan din fiecare dispersie apoasă.

Probele de hârtie obținute, codificate P35-P40, au fost testate din punct de vedere al aspectului, structural, al proprietăților de rezistență mecanică și de barieră în scopul evaluării influenței adaosului de nanoparticule de ZnO asupra acestora și identificării adaosului optim pentru utilizarea acestor amestecuri compozite ca straturi de acoperire a hârtiilor de ambalaj alimentar.

Caracterizare structurală prin analiza SEM/EDS

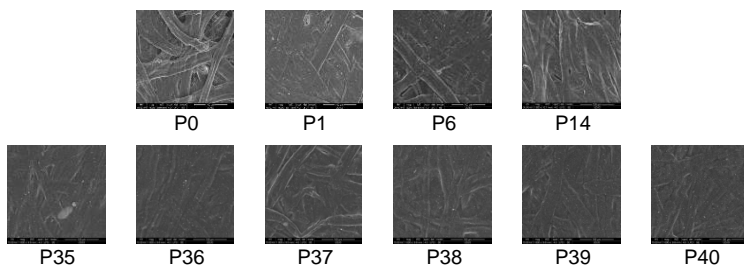


Figura 6.10. Imagini SEM ale hârtiilor cu acoperiri compozite pe bază xilan nativ/derivați de xilan și nanoparticule de ZnO

Din analiza imaginilor SEM se observă prezența nanoparticulelor de ZnO, densitatea acestora fiind proporțională cu cantitatea de ZnO (%) din amestecurile compozite. De asemenea, se observă o distribuție relativ uniformă a acestora în straturile de acoperire. Prin dublarea cantității de ZnO din amestecurile compozite, s-au obținut suprafețe mai netede și mai omogene datorită suprafeței specifice ridicate a acestuia. Pentru evaluarea gradului de reținere a nanoparticulelor de ZnO în matricea biopolimerică și fixare la suprafața hârtiei au fost efectuate analize ale spectrului de dispersie a energiei (EDS). Acestea oferă o imagine clară a gradului de omogenitate al fiecărei mostre de hârtie acoperită, prezența aglomeratelor locale și distribuția nanoparticulelor de ZnO în straturile de acoperire. Distribuția fiecărui element constitutiv (C, O și Zn) a fost determinată cu ajutorul corespondentului specific din linia K α din spectrele de raze X, prezentate în figura 6.11.

Rezultatele analizei calitative obținute prin cartografiere EDS prezentate în figura 6.11. oferă indicații despre principalele elemente chimice constitutive ale probelor analizate: carbon (C)-culoare roșie, oxigen (O)-culoare verde, zinc (Zn)-culoare galbenă, calciu (Ca)-culoare violet, confirmând prezența nanoparticulelor de ZnO în straturile de acoperire, iar rezultatele analizei cantitative confirmă cantitățile de nanoparticule de ZnO din amestecurile compozite, ceea ce indică o bună înglobare în dispersiile de xilan/derivați de xilan cât și o bună fixare la suprafața probelor de hârtie. Calciul identificat în probele analizate se poate datora prezenței acestuia în structura lemnului de fag din care a fost obținută hemiceluloza xilan.

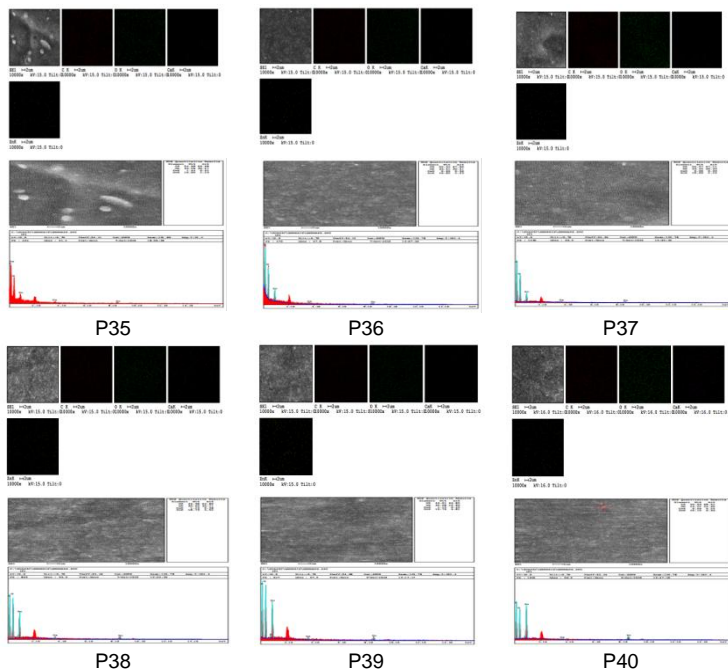


Figura 6.11. Imaginile rezultate din analiza chimică elementală prin tehnica EDS a hârtiilor tratate cu amestecuri compozite pe bază xilan nativ/derivați de xilan și nanoparticule de ZnO

Obținerea și caracterizarea hârtiilor acoperite cu amestecuri de xilan nativ și derivați de xilan și nanoparticule de CuO

În această etapă au fost pregătite, în mod similar, amestecuri compozite pe bază de xilan nativ sau derivați de xilan și nanoparticule de oxid de cupru (II) adăugate în proporție de 10% respectiv 20%, raportate la cantitățile absolute uscate de xilan nativ sau derivați de xilan din fiecare dispersie apoasă. Probele de hârtie obținute, codificate P41-P46, au fost testate din punct de vedere al aspectului, structural, al proprietăților de rezistență mecanică și de barieră în scopul evaluării influenței adaosului de nanoparticule de CuO asupra acestora și identificării adaosului optim pentru utilizarea acestor amestecuri compozite ca straturi de acoperire a hârtiilor de ambalaj alimentar.

Caracterizare structurală prin analiza SEM/EDS

Se observă prezența nanoparticulelor de CuO, densitatea acestora fiind proporțională cu cantitatea de CuO (%) din amestecurile compozite.

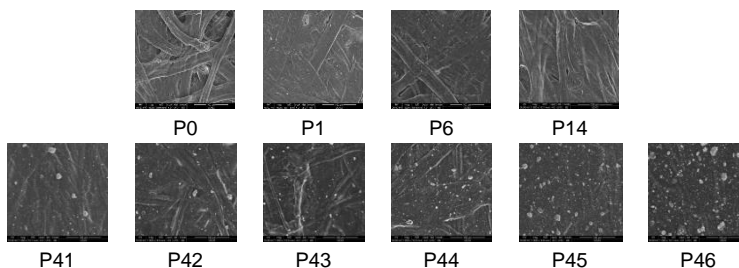


Figura 6.12. Imagini SEM ale hârtiilor cu acoperiri compozite pe bază xilan nativ/ derivați de xilan și nanoparticule de CuO

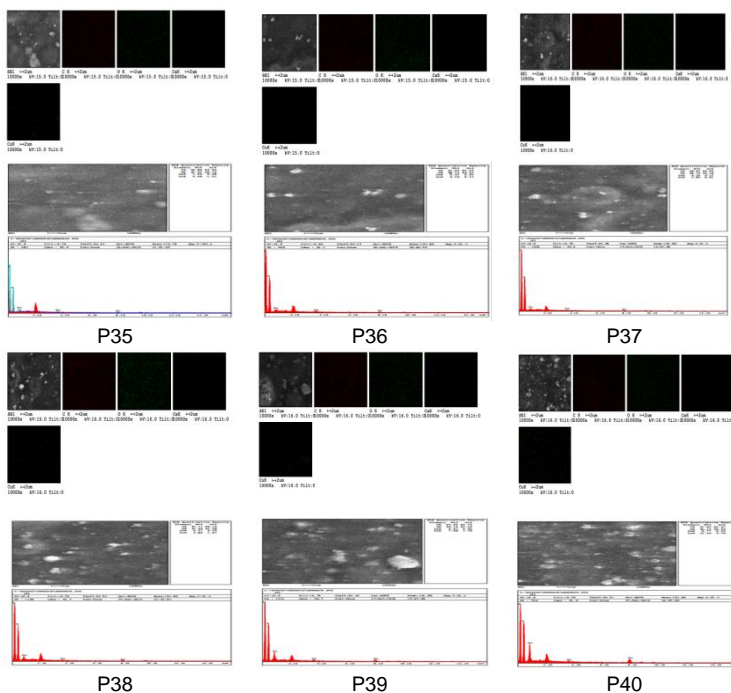


Figura 6.13. Imaginile rezultate din analiza chimică elementală prin tehnica EDS a hârtiilor cu acoperiri compozite pe bază xilan nativ/ derivați de xilan și nanoparticule de CuO

Analiza spectrului de dispersie a energiei (EDS) oferă o imagine clară a gradului de omogenitate al fiecărei mostre de hârtie acoperită, prezența aglomeratelor locale și distribuția nanoparticulelor de CuO. Distribuția fiecărui element (C, O și Cu) a fost determinată cu ajutorul corespondentului specific din linia K α din spectrele de raze X. Rezultatele analizei calitative obținute prin cartografiere EDS prezentate în figura 6.13. oferă indicații despre principalele elemente chimice constitutive ale probelor analizate: carbon (C)-culoare roșie, oxigen (O)-culoare verde, zinc (Zn)-culoare galbenă, calciu (Ca)-culoare violet, confirmând prezența nanoparticulelor de CuO în straturile de acoperire. Rezultatele analizei privind cantitățile de nanoparticule de CuO din amestecurile compozite indică o distribuție neuniformă a acestora pe suprafața analizată și confirmă formarea de aglomerări evidențiată prin imaginile SEM. Tendința de aglomerare a nanoparticulelor de CuO se poate datora dimensiunilor acestora (<40 nm), mult mai mici în comparație cu nanoparticulele de ZnO (<100 nm), dar și înglobării neuniforme în dispersiile pe bază de xilan/derivați de xilan.

Obținerea și caracterizarea hârtiilor acoperite cu amestecuri compozite pe bază de xilan nativ, derivați de xilan și ulei esențial de *Lophanthus*

Dintre uleiurile esențiale, pentru această etapă a studiului experimental, a fost selectat Uleiul esențial de *Lophanthus*, având ca și component principal (94,89%) estragolul, recunoscut pentru capacitatea antioxidantă și activitatea antimicrobiană. Astfel, au fost pregătite, în mod similar, amestecuri compozite pe bază de xilan nativ sau derivații de xilan și ulei esențial de *Lophanthus* (UEL) adăugat în proporție de 10% raportat la cantitățile absolut uscate de xilan nativ sau derivații de xilan din fiecare dispersie apoasă. Probele de hârtie obținute, codificate P47-P49, au fost testate din punct de vedere al aspectului, structural, al proprietăților de rezistență mecanică și de barieră la gaze, apă, uleiuri și grăsimi. În cazul utilizării amestecurilor biopolimerice cu adaosuri de ulei esențial de *Lophanthus*, un lichid incolor, culoarea probelor de hârtie acoperite nu s-a modificat în raport cu hârtiile acoperite cu xilan sau derivați de xilan, singura modificare fiind mirosul probelor de hârtie acoperite, cu o aromă ușoară asemănătoare anasonului, specifică uleiului esențial utilizat.

Caracterizare structurală prin analiza SEM

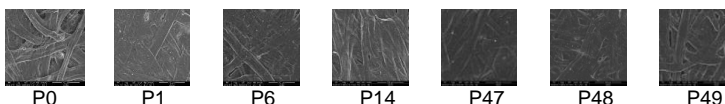


Figura 6.14. Imagini SEM ale hârtiilor cu acoperiri compozite pe bază xilan nativ/derivați de xilan și ulei esențial de *Lophanthus*

Se observă că adaosurile de ulei esențial de *Lophanthus* în amestecurile compozite nu influențează topografia suprafețelor analizate.

6.3. Evaluarea comparativă a performanțelor probelor de hârtie acoperite cu amestecuri compozite pe bază de xilan/ derivați de xilan cu alți biopolimeri sau compuși cu proprietăți active

Proprietăți de barieră la gaze

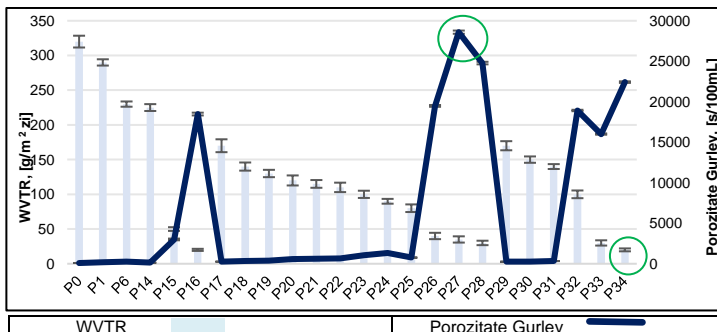


Figura 6.17. Proprietățile de barieră la gaze ale hârtiilor acoperite cu amestecuri omogene pe bază de xilan/ derivați de xilan cu celuloză nanocristalină/ chitosan

Cele mai bune rezultate pentru permeabilitatea la aer au fost obținute pentru proba P27-un strat, xilan hidrofobizat cu 2,5% AKD+chitosan (1:1), respectiv P50-două straturi, S1: xilan acetilat+20% ZnO nanoparticule/ S2: xilan acetilat +chitosan (1:1).

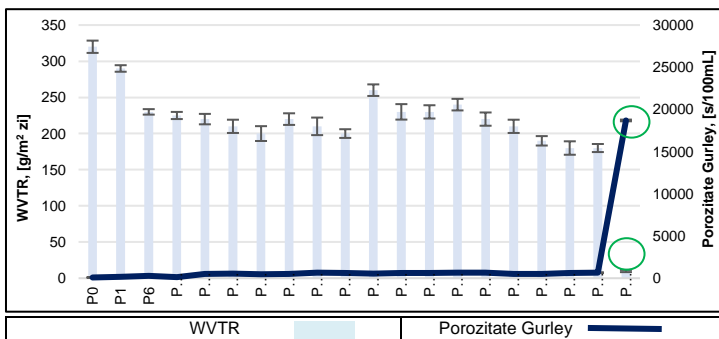


Figura 6.18. Proprietățile de barieră la gaze ale hârtiilor acoperite cu amestecuri compozite pe bază de xilan/ derivați de xilan cu nanoparticule de ZnO/CuO și ulei esențial de *Lophanthus*

Cele mai bune rezultate pentru viteza de transmisie la vaporilor de apă au fost obținute pentru proba P34-două straturi, S1: xilan acetilat/S2: chitosan, respectiv P50-două straturi, S1: xilan acetilat+20% ZnO nanoparticule/ S2: xilan acetilat +chitosan (1:1).

Proprietăți de barieră la apă

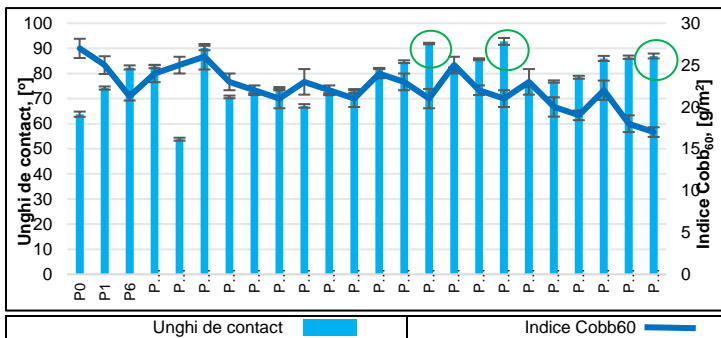


Figura 6.19. Proprietățile de barieră la apă ale hârtiilor acoperite cu amestecuri omogene pe bază de xilan/ derivați de xilan cu celuloză nanocrystalină/ chitosan

Cele mai bune rezultate pentru unghiul de contact au fost obținute de P28-un strat, xilan acetilat+chitosan (1:1), P25-un strat, xilan acetilat+chitosan (3:1), respectiv P45-un strat, xilan hidrofobizat cu 2,5% AKD+20%CuO nanoparticule.

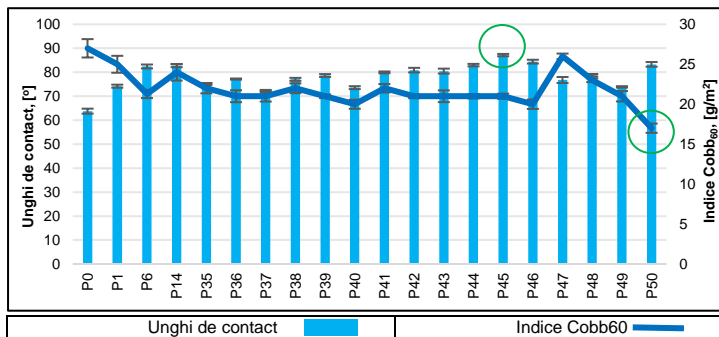


Figura 6.20. Proprietățile de barieră la apă ale hârtiilor acoperite cu amestecuri compozite pe bază de xilan/ derivați de xilan cu nanoparticule de ZnO/ CuO și ulei esențial de *Lophanthus*

Cele mai bune rezultate pentru capacitatea de absorbție a apei au fost obținute pentru proba P34-două straturi, S1: xilan acetilat/ S2: chitosan, respectiv pentru proba P50-două straturi, S1: xilan acetilat+20% ZnO nanoparticule/ S2: xilan acetilat +chitosan (1:1).

Proprietăți de barieră la uleiuri și grăsimi

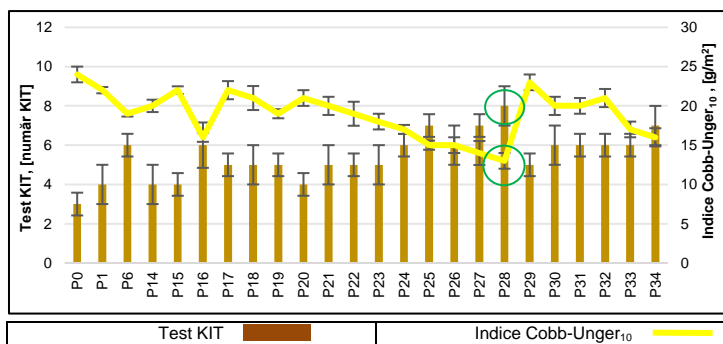


Figura 6.21. Proprietățile de barieră la uleiuri și grăsimi ale hârtiilor acoperite cu amestecuri omogene pe bază de xilan/ derivați de xilan cu celuloză nanocristalină/ chitosan

Cele mai bune rezultate pentru capacitatea de absorbție a uleiurilor și pentru rezistența la grăsimi au fost obținute pentru proba P28-un strat, xilan acetilat+chitosan (1:1).

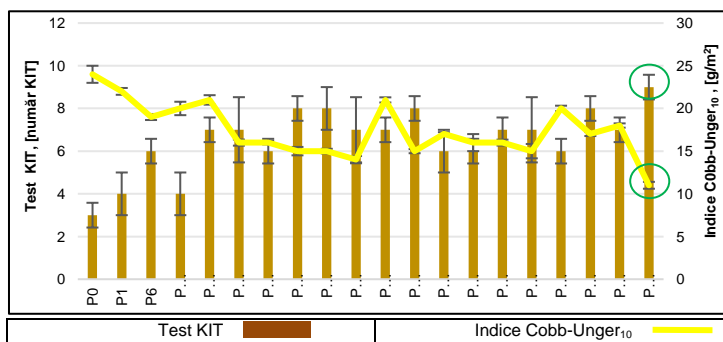


Figura 6.22. Proprietățile de barieră la uleiuri și grăsimi ale hârtiilor acoperite cu amestecuri compozite pe bază de xilan/ derivați de xilan cu nanoparticule de ZnO/ CuO și ulei esențial de *Lophanthus*

Cele mai bune rezultate pentru capacitatea de absorbție a uleiurilor și pentru rezistența la grăsimi au fost obținute pentru proba P50-două straturi, S1: xilan acetilat+20% ZnO nanoparticule/ S2: xilan acetilat +chitosan (1:1).

Proprietăți de rezistență mecanică

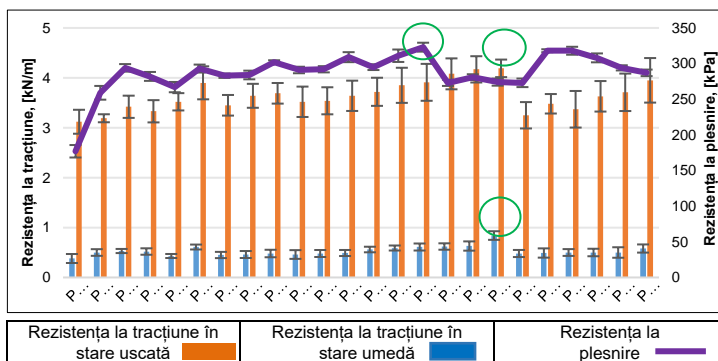


Figura 6.23. Proprietățile de rezistență ale hârtiilor acoperite cu amestecuri omogene pe bază de xilan/ derivați de xilan cu celuloză nanocristalină/ chitosan

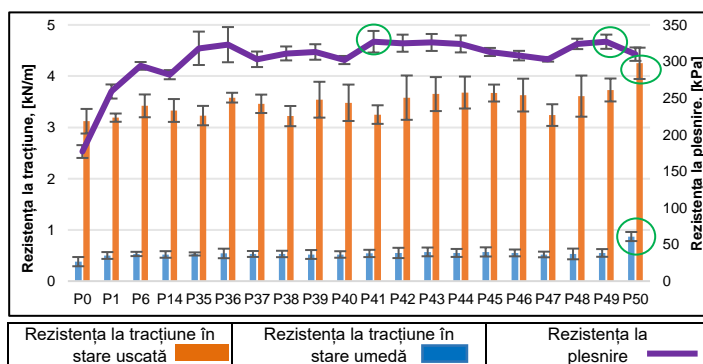


Figura 6.24. Proprietățile de rezistență mecanică ale hârtiilor acoperite cu amestecuri compozite pe bază de xilan/ derivați de xilan cu nanoparticule de ZnO/ CuO și ulei esențial de *Lophanthus*

Așa cum se poate observa din figurile 6.23. și 6.24. cele mai bune rezultate pentru rezistența la tracțiune, atât în stare uscată cât și în stare umedă, au fost obținute pentru proba P28-un strat, xilan acetilat+chitosan (1:1), respectiv proba P50-două straturi, S1: xilan acetilat+20% ZnO nanoparticule/ S2: xilan acetilat +chitosan (1:1), iar cele mai bune rezultate pentru rezistența la plesnire, au fost obținute în cazul probei P25-un strat, xilan acetilat+chitosan (3:1), respectiv P41-un strat, xilan nativ+10% CuO nanoparticule și P49-un strat, xilan acetilat+10% ulei esențial de *Lophanthus*.

6.4. Concluzii parțiale

Rezultatele obținute în cadrul acestei etape a programului experimental au permis elaborarea următoarelor concluzii parțiale:

- atât xilanul nativ din lemn de fag cât și derivații obținuți prin reacții de esterificare formează amestecuri omogene cu cei doi biopolimeri selectați (celuloza nanocristalină și chitosanul) și compozite cu compușii chimici cu proprietăți active (ZnO sau CuO nanoparticule și ulei esențial de *Lophanthus*);
- amestecurile omogene și compozite obținute au capacitatea de a forma filme uniforme și rezistente ceea ce permite utilizarea lor în formule de acoperire la suprafața hârtiilor de ambalaj alimentar;
- testarea proprietăților structurale și funcționale (de rezistență, de barieră) ale hârtiilor de ambalaj acoperite cu amestecurile cu diferite compoziții și proporții, au indicat faptul că utilizarea xilanului modificat chimic în formulele de acoperire complexe a contribuit la îmbunătățirea acestora comparativ cu xilanul nativ, cele mai bune rezultate fiind obținute în cazurile utilizării xilanului acetilat;
- utilizarea celulozei nanocristaline în amestecurile omogene a contribuit la îmbunătățirea rezistențelor mecanice în stare uscată și mai puțin la îmbunătățirea proprietăților de barieră;
- utilizarea chitosanului în amestecurile omogene a contribuit atât la îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică cât și a celor de barieră, cele mai bune rezultate obținându-se pentru amestecurile xilan acetilat+ chitosan (P25, P28, P34);
- utilizarea nanoparticulelor de ZnO și CuO în amestecurile compozite a contribuit la îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică și a celor de barieră la uleiuri și grăsimi, dar prin creșterea adaosurilor de la 10% la 20% rezultatele nu s-au îmbunătățit semnificativ;
- utilizarea uleiului esențial de *Lophanthus* în amestecurile compozite a contribuit la îmbunătățirea proprietăților de barieră la gaze, respectiv uleiuri și grăsimi;
- prin aplicarea în sistem multistrat (dublu-strat) s-au obținut proprietăți de barieră îmbunătățite pentru aceeași depunere (4,5-5g/m²) comparativ cu aplicarea într-un singur strat (P34, P50);
- prin utilizarea amestecurilor omogene xilan acetilat+chitosan în raport 1:1 s-au obținut suprafețe hidrofobe, valorile unghiurilor de contact fiind mai mari de 90° (P25, P28);
- proprietățile de barieră la uleiuri și grăsimi au fost îmbunătățite obținându-se valori KIT 8-9 comparabile cu ale hârtiilor existente în prezent pentru ambalaje alimentare acoperite cu polimeri sintetici sau compuși fluorochimici (P28, P38, P39, P42, P48, P50).

CAPITOLUL 7. Evaluarea proprietăților bioactive ale hârtiilor acoperite cu dispersii biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan

În această etapă a programului experimental hârtiile acoperite cu dispersii biopolimerice pe bază de xilan/derivați de xilan și amestecuri ale acestora cu alți biopolimeri sau compuși cu proprietăți active, obținute în etapele anterioare, au fost testate pentru evaluarea proprietăților antimicrobiene (antibacteriene, antifungice), antioxidante, comportamentului în simulanți alimentari și migrării globale de componenți la contactul cu alimentele, cu scopul identificării compoziției optime a formulelor de acoperire utilizate care să asigure menținerea calității alimentelor ambalate.

7.1. Proprietăți antibacteriene

Pentru evaluarea proprietăților antibacteriene hârtiile acoperite obținute în diferitele etape ale programului experimental au fost testate inițial împotriva bacteriei Gram-pozitivă *Bacillus subtilis*, o bacterie nepatogenă utilizată pe scară largă pentru studiile de laborator deoarece este o bacterie sporogenă cu spori foarte rezistenți [286]. Ulterior, probele de hârtie acoperite selectate au fost testate împotriva a trei bacterii patogene: *Staphylococcus aureus* (Gram-pozitivă), *Salmonella sp.* (Gram-negativă) și *Escherichia coli* (Gram-negativă).

Capacitatea de inhibiție a dezvoltării bacteriei *Bacillus subtilis*

Tabel 7.1. Activitatea antibacteriană a probelor de hârtie acoperite cu xilan nativ / derivați de xilan împotriva *Bacillus subtilis*

Cod probă	Descriere probă	Grad de dezvoltare colonii (*)	Grad de inhibiție colonii, [%]
P0	Hârtie suport	(+ + +)	15,40±0,14
Acoperiri aplicate într-un singur strat			
P1	Hârtie acoperită cu xilan nativ	(+ - -)	45,20±0,26 ^d
P2	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 0,2% AKD	(+ - -)	43,80±0,19 ^f
P3	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 0,5% AKD	(+ - -)	44,50±0,20 ^e
P4	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 1,0% AKD	(+ - -)	46,10±0,23 ^c
P5	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 1,5% AKD	(+ + -)	20,10±0,16 ^g
P6	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 2,5% AKD	(+ + -)	20,20±0,18 ^g
P14	Hârtie acoperită cu xilan acetilat	(+ - -)	70,30±0,45 ^a
Acoperiri aplicate în triplu strat			
P10	Hârtie acoperită cu xilan nativ	(+ - -)	52,90±0,34 ^b
P11	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 1,0% AKD	(+ - -)	53,20±0,32 ^b

(*) (+ + +) dezvoltare foarte bună; (+ + -) dezvoltare bună; (+ - -) dezvoltare slabă; (- - -) lipsa dezvoltării. (cf. SR EN ISO 846:2000)

** Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană; Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$)

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

Tabel 7.2. Activitatea antibacteriană a probelor de hârtie acoperite cu amestecuri de xilan nativ / derivați de xilan cu celuloză nanocristalină și chitosan împotriva *Bacillus subtilis*

Cod probă	Descriere probă	Grad de dezvoltare colonii (*)		Grad de inhibiție colonii, [%]	
		după 24 ore	după 48 ore	după 24 ore	după 48 ore
Acoperiri aplicate într-un singur strat					
P15	Hârtie acoperită cu celuloză nanocristalină	(+ + -)	(+ + -)	50,00±0,22 ^{CA}	28,26±0,12 ⁹
P16	Hârtie acoperită cu chitosan	(+ - -)	(+ - -)	95,10±0,12 ^{BA}	71,74±0,20 ^d
P26	Hârtie acoperită cu xilan nativ+chitosan(1:1)	(- - -)	(+ - -)	100,00±0,00 ^{BA}	50,00±0,22 ^e
P27	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD +chitosan(1:1)	(- - -)	(+ - -)	100,00±0,00 ^{BA}	95,10±0,12 ^b
P28	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +chitosan(1:1)	(- - -)	(- - -)	100,00±0,00 ^{BA}	100,00±00 ^{BA}
Acoperiri aplicate în dublu strat					
P31	Hârtie acoperită cu celuloză nanocristalină în stratul de bază și xilan acetilat în stratul superior	(+ + -)	(+ + -)	33,16±0,15 ^{GA}	33,16±0,20 ^f
P33	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD în stratul de bază și chitosan în stratul superior	(+ - -)	(+ - -)	95,10±0,20 ^{BA}	71,74±0,19 ^d
P34	Hârtie acoperită cu xilan acetilat în stratul de bază și chitosan în stratul superior	(- - -)	(+ - -)	100,00±0,00 ^{BA}	95,10±0,18 ^b

(*) (+ + +) dezvoltare foarte bună; (+ + -) dezvoltare bună; (+ - -) dezvoltare slabă; (- - -) lipsa dezvoltării. (cf. SR EN ISO 846:2000) ** Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană; Influența perioadei de incubare a fost evidențiată cu litere mari pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană/o literă mare pe linie sunt semnificativ diferite (p<0,05) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%.

Pentru toate probele de hârtie acoperite care au chitosan în compoziție efectul de inhibiție a dezvoltării bacteriene s-a menținut și după 48h de incubare. Se observă că efectul de inhibiție manifestat de probele de hârtie acoperite cu derivați de xilan este amplificat prin adaosul de chitosan. Astfel, hârtiile acoperite cu amestecuri pe bază de xilan acetilat și chitosan au prezentat un efect de inhibiție totală a bacteriei *Bacillus subtilis* atât după 24 ore cât după 48 ore de incubare la 37°C. Rezultatele obținute sunt în corelație și cu proprietățile de barieră la gaze ale hârtiilor analizate, valorile obținute pentru viteza de transmisie a vaporilor de apă (WVTR) fiind mai redusă pentru aceste probe de hârtie. Aceasta indică faptul că o viteză redusă de penetrare a vaporilor de apă în substratul de hârtie previne dezvoltarea bacteriilor [291, 292].

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)
 Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de
 hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

Tabel 7.3. Activitatea antibacteriană a probelor de hârtie acoperite cu amestecuri de xilan nativ/derivați și compuși cu proprietăți active împotriva *Bacillus subtilis*

Cod probă	Descriere probă	Grad de dezvoltare colonii (*)		Grad de inhibiție colonii, [%]	
		după 24 ore	după 48 ore	după 24 ore	după 48 ore
Amestecuri cu nanoparticule de ZnO					
P35	Hârtie acoperită cu xilan nativ+10%ZnO	(+ + -)	(+ + -)	60,00±0,19 ^{aA}	30,00±0,17 ^{bB}
P36	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD+10%ZnO	(+ + -)	(+ + -)	40,00±0,22 ^{aA}	40,00±0,20 ^{1A}
P37	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +10%ZnO	(- - -)	(+ + -)	70,00±0,26 ^{dA}	50,00±0,24 ^{bB}
P38	Hârtie acoperită cu xilan nativ+20%ZnO	(- - -)	(- - -)	100,00±0,00 ^{aA}	100,00±0,00 ^{aA}
P39	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD+20%ZnO	(+ - -)	(+ + -)	85,00±00 ^{cA}	45,00±00 ^{bB}
P40	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +20%ZnO	(+ - -)	(+ + -)	85,00±00 ^{cA}	45,00±00 ^{bB}
Amestecuri cu nanoparticule de CuO					
P41	Hârtie acoperită cu xilan nativ+10%CuO	(+ + -)	(+ + +)	20,00±0,22 ^{1A}	15,00±0,12 ^{bB}
P42	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD+10%CuO	(+ + +)	(+ + +)	15,00±0,12 ^{1A}	5,00±0,20 ^{bB}
P43	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +10%CuO	(+ - -)	(+ + -)	60,00±00 ^{aA}	55,00±0,22 ^{bB}
P44	Hârtie acoperită cu xilan nativ+20%CuO	(+ - -)	(+ + -)	60,00±00 ^{aA}	35,00±00 ^{bB}
P45	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD+20%CuO	(+ - -)	(+ + -)	70,00±00 ^{dA}	30,00±00 ^{bB}
P46	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +20%CuO	(+ - -)	(+ + -)	95,00±00 ^{bA}	70,00±00 ^{bB}
Amestecuri cu Ulei esențial de <i>Lophanthus</i>					
P47	Hârtie acoperită cu xilan nativ+10% ulei esențial de <i>Lophanthus</i>	(+ + -)	(+ + -)	40,00±0,15 ^{aA}	40,00±0,20 ^{1A}
P48	Hârtie acoperită cu xilan -2,5%AKD+10% ulei esențial de <i>Lophanthus</i>	(+ + -)	(+ + -)	50,00±0,20 ^{1A}	35,00±0,19 ^{bB}
P49	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +10% ulei esențial de <i>Lophanthus</i>	(+ + -)	(+ + -)	35,00±0,00 ^{hA}	35,00±0,18 ^{aA}

(*) (+ + +) dezvoltare foarte bună; (+ + -) dezvoltare bună; (+ - -) dezvoltare slabă; (- - -) lipsa dezvoltării. (cf. SR EN ISO 846:2000)

** Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența perioadei de incubare a fost evidențiată cu litere mari pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană/o literă mare pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

Din analiza rezultatelor prezentate se observă că dintre compușii cu proprietăți active utilizați, cel mai bun efect antibacterian îl prezintă ZnO, urmat de CuO, respectiv uleiul esențial de *Lophanthus*, cu efectul cel mai scăzut.

Capacitatea de inhibiție a dezvoltării bacteriilor patogene

Staphylococcus aureus, este o bacterie Gram-pozitivă cu un potențial patogen ridicat ce poate supraviețui în condiții neconvenționale, ceea ce-i oferă șanse sporite de transmitere, fiind o cauză frecventă a toxiinfecțiilor alimentare. Coloniile de *Staphylococcus aureus* se pot dezvolta pe alimentele ambalate sau depozitate în condiții necorespunzătoare, fiind capabile să se multiplice chiar și în alimentele cu un conținut relativ redus de apă [299].

Pentru evaluarea capacității de inhibiție a probelor de hârtie acoperite selectate s-au utilizat tulpina de *Staphylococcus aureus* și mediul de cultură Mueller–Hinton iar gradul de dezvoltare a culturii bacteriene pe și în jurul eșantioanelor de hârtie analizate, a fost evaluat după incubarea probelor la 37°C timp de 24-48 ore. După cele 24 ore respectiv 48 ore de incubare probele au fost inspectate vizual pentru evaluarea dezvoltării coloniilor *Staphylococcus aureus* și determinării gradului de inhibiție a creșterii acestora, prezentat în tabelul 7.4.

Dintre probele de hârtie acoperite obținute în cadrul programului experimental au fost selectate probele de hârtie care au prezentat procent ridicat al efectului de inhibiție al dezvoltării bacteriei *Bacillus subtilis*: P26, P27, P28, P40, P32, P34 și proba P50 care au prezentat cele mai bune proprietăți de barieră.

Tabel 7.4. Activitatea antibacteriană împotriva *Staphylococcus aureus* a probelor de hârtie acoperite cu amestecuri pe bază de xilan/ derivați de xilan

Cod probă	Descriere probă	Grad de inhibiție colonii, [%]	
		după 24 ore	după 48 ore
P0	Hârtie suport	0,00±0,00	0,00±0,00
Acoperiri aplicate într-un singur strat			
P1	Hârtie acoperită cu xilan nativ	0,00±0,00	0,00±0,00
P26	Hârtie acoperită cu xilan nativ+chitosan(1:1)	0,00±0,00	0,00±0,00
P27	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD+chitosan(1:1)	0,00±0,00	0,00±0,00
P28	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +chitosan(1:1)	0,00±0,00	0,00±0,00
P40	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +20%ZnO	0,00±0,00	0,00±0,00
Acoperiri aplicate în dublu strat			
P32	Hârtie acoperită cu xilan nativ în stratul de bază și chitosan în stratul superior	75,00±0,30 ^{BA}	50,00±0,24 ^{BB}
P34	Hârtie acoperită cu xilan acetilat în stratul de bază și chitosan în stratul superior	100,00±0,00 ^{BA}	100,00±0,00 ^{BA}
P50	Hârtie acoperită cu xilan acetilat+20%ZnO în stratul de bază și xilan acetilat +chitosan(1:1) în stratul superior	100,00±0,00 ^{BA}	100,00±0,00 ^{BA}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană; influența perioadei de incubare a fost evidențiată cu litere mari pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană/o literă mare pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

S-a constatat că, dintre probele analizate, doar probele de hârtie cu acoperiri compozite aplicate în sistem dublu-strat au prezentat efect antibacterian, efect care s-a menținut și după 48 ore (P32, P34, P50)

Salmonella sp., include specii de bacterii Gram-negative patogene de origine enterică care cauzează unele boli infecțioase (febră tifoidă, paratifos, intoxicații alimentare etc.). *Salmonella sp.* este cauza celor mai răspândite toxinfecții alimentare, contaminarea omului având loc prin ingestia de apă sau alimente infectate, boala numindu-se salmoneloză [311].

Pentru evaluarea capacității de inhibiție a probelor de hârtie acoperite selectate s-au utilizat tulpina de *Salmonella sp.* și mediul de cultură Mueller–Hinton iar gradul de dezvoltare a culturii bacteriene pe și în jurul eşantioanelor de hârtie analizate, a fost evaluat după incubarea probelor la 37°C, timp 24-72 ore. După cele 24 ore, respectiv 72 ore de incubare, probele de hârtie au fost inspectate vizual pentru evaluarea dezvoltării coloniilor *Salmonella sp.* și determinării gradului de inhibiție a creșterii acestora, prezentat în tabelul 7.5.

Tabel 7.5. Activitatea antibacteriană a probelor de hârtie acoperite cu amestecuri pe bază de xilan/derivați de xilan împotriva *Salmonella sp.*

Cod probă	Descriere probă	Grad de inhibiție colonii, [%]	
		după 24 ore	după 72 ore
P0	Hârtie suport	75,00±0,20 ^{dA}	0,00±0,00 ^{9B}
Acoperiri aplicate într-un singur strat			
P1	Hârtie acoperită cu xilan nativ	75,00±0,30 ^{dA}	50,00±0,21 ^{cB}
P26	Hârtie acoperită cu xilan nativ+chitosan(1:1)	100,00±0,00 ^{9A}	50,00±0,26 ^{cB}
P27	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD+chitosan(1:1)	100,00±0,00 ^{9A}	60,00±0,23 ^{bB}
P28	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +chitosan(1:1)	100,00±0,00 ^{9A}	40,00±0,19 ^{9B}
P40	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +20%ZnO	85,00±0,25 ^{cA}	10,00±0,18 ^{bB}
Acoperiri aplicate în dublu strat			
P32	Hârtie acoperită cu xilan nativ în stratul de bază și chitosan în stratul superior	90,00±0,22 ^{bA}	20,00±0,24 ^{9B}
P34	Hârtie acoperită cu xilan acetilat în stratul de bază și chitosan în stratul superior	100,00±0,00 ^{9A}	85,00±0,28 ^{9B}
P50	Hârtie acoperită cu xilan acetilat+20%ZnO în stratul de bază și xilan acetilat +chitosan(1:1) în stratul superior	90,00±0,28 ^{bA}	50,00±0,27 ^{cB}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană; Influența perioadei de incubare a fost evidențiată cu litere mari pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană/o literă mare pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

Din analiza imaginilor și a rezultatelor obținute se poate observa că după primele 24 ore toate probele de hârtie analizate, inclusiv hârtia suport, au avut un efect de inhibiție al bacteriei *Salmonella sp.* foarte ridicat, acesta menținându-se la valori moderate sau scăzute după 72 ore de incubare. Probele de hârtie acoperite într-un singur strat cu amestecuri egale de xilan și chitosan (P26, P27, P28) precum și cea acoperită cu două straturi, au indicat inhibiția totală după 24 ore însă efectul s-a redus la jumătate după 72 ore. Și probele de hârtie acoperite cu dublu strat au avut efect antibacterian similar. Proba de hârtie acoperită cu xilan acetilat în stratul de bază și chitosan în stratul superior (P34) a indicat inhibiția totală după 24 ore și nivel ridicat după 72 ore, având cel mai bun efect antibacterian.

Escherichia coli, este o bacterie patogenă Gram-negativă, indigenă în microbiota intestinală a organismelor cu sânge cald, inclusiv cel uman. Tulpinile care se află în mod normal în microbiota intestinală a omului nu provoacă infecții [319]. Transmiterea bacteriei *Escherichia coli* este asociată cu potențialul său de a supraviețui în diferite condiții de mediu iar contaminarea alimentelor poate apărea în orice punct al lanțului alimentar [320].

Pentru evaluarea capacității de inhibiție a probelor de hârtie acoperite selectate s-au utilizat tulpina de *Escherichia coli* și mediul de cultură Mueller–Hinton iar gradul de dezvoltare a culturii bacteriene pe și în jurul eșantioanelor de hârtie analizate, a fost evaluat după incubarea probelor timp 24-72 ore la 37°C. După cele 24 ore, respectiv 72 ore de incubare, probele de hârtie au fost inspectate vizual pentru evaluarea dezvoltării coloniilor de *Escherichia coli* și determinării gradului de inhibiție a creșterii acestora, prezentat în tabelul 7.6.

Tabel 7.6. Activitatea antibacteriană a probelor de hârtie acoperite cu amestecuri pe bază de xilan/ derivați de xilan împotriva *Escherichia coli*

Cod probă	Descriere probă	Grad de inhibiție colonii, [%]	
		după 24 ore	după 72 ore
P0	Hârtie suport	00,00±0,00 ^{CA}	0,00±0,00 ^{HA}
Acoperiri aplicate într-un singur strat			
P1	Hârtie acoperită cu xilan nativ	00,00±0,00 ^{CA}	0,00±0,00 ^{HA}
P26	Hârtie acoperită cu xilan nativ+chitosan(1:1)	70,00±0,00 ^{BA}	50,00±0,26 ^{DB}
P27	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD+chitosan(1:1)	90,00±0,00 ^{BA}	60,00±0,23 ^{CB}
P28	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +chitosan(1:1)	90,00±0,00 ^{BA}	90,00±0,19 ^{BA}
P40	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +20%ZnO	70,00±0,25 ^{BA}	30,00±0,18 ^{CB}
Acoperiri aplicate în dublu strat			
P32	Hârtie acoperită cu xilan nativ în stratul de bază și chitosan în stratul superior	90,00±0,22 ^{BA}	40,00±0,24 ^{CB}
P34	Hârtie acoperită cu xilan acetilat în stratul de bază și chitosan în stratul superior	90,00±0,00 ^{AB}	100,00±0,28 ^{AA}
P50	Hârtie acoperită cu xilan acetilat+20%ZnO în stratul de bază și xilan acetilat +chitosan(1:1) în stratul superior	90,00±0,28 ^{BA}	20,00±0,27 ^{CB}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană; Influența perioadei de incubare a fost evidențiată cu litere mari pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană/o literă mare pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%.

Din analiza imaginilor și a rezultatelor obținute se poate observa că după primele 24 ore toate probele de hârtie acoperite au avut un efect de inhibiție al bacteriei *Escherichia coli* foarte ridicat, comparativ cu hârtia suport și cea acoperită cu xilan nativ care nu au avut nici un fel de efect antibacterian. Probele de hârtie acoperite cu amestecuri compozite cu chitosan (P26, P27, P28, P32, P34, P50) precum și cea acoperită cu două straturi, au indicat un grad ridicat de inhibiție după 24 ore, însă acest efect ridicat s-a menținut și după 72 ore doar în cazul hârtiilor care conțin xilan acetilat+chitosan în compoziția straturilor de acoperire (P28, P34). În cazul hârtiilor cu conținut de ZnO nanoparticule, efectul inhibitor a fost unul ridicat după 24 ore, reducându-se semnificativ după 72 ore de incubare.

7.2. Proprietăți antifungice

Pentru evaluarea proprietăților antifungice hârtiile acoperite testate anterior pentru evaluarea proprietăților antibacteriene au fost testate inițial împotriva a două tipuri de mucegaiuri: *Aspergillus niger* și respectiv *Penicillium sp.*

Aspergillus niger este o specie de fungi din genul *Aspergillus* constituit din mucegaiuri comune prezente în mediul înconjurător în sol și apă, pe vegetație, în materii fecale, pe materie în descompunere și suspendate în aer [327]. *Aspergillus niger* este un mucegai negru și poate crește la suprafața anumitor fructe și legume în proces de descompunere, fiind un contaminant al alimentelor capabil să producă toxine ce pot afecta sănătatea consumatorilor [328].

Hârtia suport și hârtiile acoperite cu xilan sau derivați de xilan nu au prezentat efect de inhibiție împotriva *Aspergillus niger*. În cazul utilizării metodei A, toate hârtiile acoperite cu amestecuri biopolimerice au prezentat activitate antifungică după 3 zile de incubare și doar proba acoperită cu chitosan (P16) a prezentat activitate puternică și după 7 zile. După 14 și 21 zile nici o probă nu a mai prezentat efect antifungic. În cazul utilizării metodei B se remarcă faptul că toate probele cu chitosan în compoziție au prezentat activitate antifungică după 3, 7 și 14 zile în timp ce probele cu celuloză nanocristalină în compoziția straturilor de acoperire nu au prezentat efect antifungic împotriva *Aspergillus niger*. Hârtiile acoperite cu amestecuri de xilan/derivați de xilan și compuși cu proprietăți active nu au avut efect antifungic împotriva mucegaiului *Aspergillus niger*. După primele 3 zile de incubare toate probele erau acoperite în totalitate de sporii de mucegai, după 7 zile sporii s-au extins și în zonele din jurul eșantioanelor iar după 14 respectiv 21 zile, întreaga suprafață a plăcilor era complet acoperită de mucegai.

Penicillium sp. este un gen de fungi aparținând diviziunii Ascomycota, cuprinzând peste 300 de specii și numărându-se printre principalele cauze ale deteriorării alimentelor [331]. Speciile de *Penicillium sp.* sunt prezente în aerul și praful din mediile interioare, cum sunt de exemplu depozitele de alimente sau locuințele. Capacitatea acestora de a crește pe semințe și alte alimente depozitate este favorizată de tendința lor de a se dezvolta în condiții de umiditate scăzută și de a coloniza rapid prin dispersie aeriană, atât timp cât există suficientă umiditate disponibilă pe o anumită suprafață [332].

Hârtiile acoperite cu xilan sau derivați de xilan au prezentat un efect foarte slab de inhibiție a creșterii mucegaiului *Penicillium sp.* de către pastele de acoperire a probelor de hârtie care s-a manifestat prin absența sporulării pe suprafața hârtiilor tratate pentru toate probele după 14 și 21 de zile, culoarea miceliului de mucegai rămânând albă, comparativ cu proba martor (P0), unde culoare este verde.

Hârtiile care au în compoziția straturilor de acoperire celuloză nanocristalină (P15, P31) au prezentat un efect antifungic foarte slab, doar în primele 3 zile (Metoda A). Toate hârtiile acoperite cu chitosan sau amestecuri ale acestuia cu xilan/derivați de xilan au prezentat efect antifungic puternic în

primele 3 zile, efect care s-a menținut pe toată perioada analizată în cazul probelor P26 (un strat) și P33 (două straturi).

Hârtia acoperită cu un strat omogen de chitosan a avut un efect de inhibare totală a creșterii miceliului în primele 3 zile, evidențiat prin ambele metode de inoculare utilizate. Cel mai bun efect antifungic a fost obținut prin utilizarea xilanului hidrofobizat cu 2,5% AKD și a chitosanului prin aplicarea în dublu strat (P33), inhibarea fiind totală pe toată perioada analizată în cazul pulverizării și mai redusă după 7 zile în cazul inundării. Eficiența antifungică a chitosanului a fost dovedită și prin rezultatele altor studii din literatură care atribuie acest efect interacțiunilor electrostatice dintre chitosan și suprafața celulelor microbiene care cresc permeabilitatea membranelor plasmactice provocând în final distrugerea acestora [333, 334].

În cazul utilizării compușilor cu proprietăți active în compoziția straturilor de acoperire s-a observat ca toate probele de hârtie cu conținut de ZnO și ulei esențial de *Lophanthus* au avut efect antifungic moderat sau redus în primele 3 zile, iar în cazul CuO s-a observat un efect antifungic redus doar pentru amestecurile compozite cu un conținut de 20%. Influența concentrației de CuO asupra inhibiției creșterii mucegaiului *Penicillium sp.* a fost evaluată și în alte studii din literatură care au indicat un efect fungistatic al CuO la concentrații de peste 15% [335].

7.3. Capacitate antioxidantă

Pe lângă degradarea cauzată de microorganisme, o altă cauză a alterării alimentelor ambalate se datorează în principal prezenței oxigenului și a produșilor rezultați din reacțiile chimice cu acesta. Procesul de autooxidare implică un mecanism în lanț de radicali liberi care duce la apariția modificărilor menționate, industria ambalajelor alimentare fiind în permanență căutare de noi soluții pentru reducerea oxidării. În cadrul acestui studiu experimental, ca și materiale cu potențiale proprietăți active, antioxidante, au fost utilizați nanoparticulele de ZnO și CuO și uleiul esențial de *Lophanthus*, care au fost înglobați în matricea biopolimerică pe bază de xilan/derivați de xilan și utilizați în formule de acoperire a suprafeței hârtiilor de ambalaj alimentar. Pentru evaluarea capacității antioxidante a hârtiilor acoperite cu diferite formule de acoperire cu conținut de antioxidanți s-a utilizat metoda de inhibiție a radicalilor liberi DPPH• (2,2'-difenil-1-picrilhidrazil) [341].

Testul DPPH este utilizat pe scară largă pentru evaluarea activității antioxidante deoarece este considerat suficient de sensibil pentru a detecta compușii activi chiar și la concentrații scăzute [342].

Au fost selectate pentru evaluarea activității antioxidante probele de hârtie acoperite cu xilan/ derivați de xilan în care adaosul de ZnO a fost 20% (P38, P39, P40), adaosul de CuO a fost 20% (P44, P45, P46) iar adaosul de ulei esențial de *Lophanthus* 10% (P47, P48, P49). Din acestea au fost pregătite extracte alcoolice cu concentrațiile de 25 mg/mL și 50 mg/mL. Procentul de inhibiție al activității radicalului DPPH•, pentru fiecare dintre cele două concentrații ale extractelor pregătite, a fost determinat prin metoda spectrofotometrică și calculat pe baza absorbanțelor probelor analizate la lungimea de undă (λ) de 517 nm.

Din analiza rezultatelor obținute se observă că valorile procentului de inhibiție a radicalului DPPH• sunt mai mici pentru extractele cu concentrația de 25 mg/mL față de cele cu concentrația de 50 mg/mL.

Activitatea antioxidantă este influențată în primul rând de concentrație, cu cât concentrația este mai mare cu atât activitatea antioxidantă este mai ridicată [343-345]. Activitatea antioxidantă este influențată și de natura și tipul de material cu proprietăți antioxidante utilizat.

Cele mai bune rezultate, pentru ambele concentrații analizate, au fost înregistrate pentru probele de hârtie acoperite cu amestecuri compozite pe bază de xilan nativ/xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD și 10% ulei esențial de *Lophanthus*, cu proprietăți antioxidante recunoscute, în compoziția căruia constituentul principal este estragolul [132, 346].

Tabel 7.13. Activitatea antioxidantă a probelor de hârtie acoperite cu amestecuri compozite pe bază de xilan nativ/derivați de xilan și compuși cu proprietăți active

Cod probă hârtie	Descriere probă de hârtie	inhibiție radicali liberi DPPH [%]	
		25 mg/mL	50 mg/mL
P38	Hârtie acoperită cu xilan nativ +20% ZnO	47,72±0,003 ^{IB3}	76,51±0,002 ^{6A3}
P39	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD +20% ZnO	50,39±0,002 ^{6B3}	70,94±0,001 ^{9A3}
P40	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +20% ZnO	50,46±0,002 ^{6B2}	74,39±0,001 ^{1A3}
P44	Hârtie acoperită cu xilan nativ +20% CuO	56,56±0,002 ^{6B2}	84,09±0,001 ^{6A2}
P45	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD +20%CuO	57,40±0,002 ^{-B2}	83,03±0,001 ^{6A1}
P46	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +20% CuO	56,38±0,002 ^{6B1}	86,65±0,001 ^{6A1}
P47	Hârtie acoperită cu xilan nativ +10% UEL	77,99±0,001 ^{6B1}	89,66±0,001 ^{6A1}
P48	Hârtie acoperită cu xilan-2,5%AKD +10%UEL	70,20±0,001 ^{6Ba}	89,22±0,001 ^{6A1}
P49	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +10% UEL	45,17±0,003 ^{6B3}	76,05±0,001 ^{6A2}

* Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența concentrației probei analizate a fost evidențiată cu litere mari pe linie. Influența tipului de xilan (nativ sau derivați) din amestecurile compozite a fost evidențiată cu cifre pe coloană. Valorile medii care nu au în comun o literă mică/cifră pe coloană respectiv o literă mare pe linie sunt diferite statistic ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%.

Dintre cei doi oxizi minerali utilizați în amestecurile compozite (ZnO și CuO) cele mai bune rezultate s-au obținut pentru hârtiile cu conținut de 20% CuO urmate de cele cu 20% ZnO, rezultate similare care indică un efect antioxidant mai ridicat al nanoparticulelor de CuO în raport cu cele ale nanoparticulelor de ZnO, regăsindu-se și în alte studii din literatură [343].

7.4. Evaluarea comportamentului în simulanți alimentari

Interacțiunea dintre un aliment și ambalaj este considerată deosebit de importantă, în special în cazul în care alimentul intră în contact direct cu materialul din care este confecționat ambalajul, deoarece această interacțiune este considerată un schimb de componenți între aliment, ambalaj și mediu care poate să afecteze calitatea și siguranța alimentelor ambalate.

În această etapă a programului experimental, formulele de acoperire utilizate la tratarea la suprafață a hârtiilor au fost evaluate cu privire la comportamentul acestora în simulanți alimentari și la testele de migrare de

componenți. Testele s-au realizat pe filme biopolimerice obținute din amestecurile de tratare la suprafața a hârtiilor.

Simulanții alimentari utilizați pentru substituirea diferitelor categorii de alimente au fost:

- Simulantul A (apă distilată), pentru substituirea alimentelor apoase, neutre;
- Simulantul B (soluție de acid acetic diluat, 3%), pentru substituirea alimentelor acide;
- Simulantul C (soluție de etanol în apă, 10%), pentru substituirea alimentelor alcoolice;
- Simulantul D1 (amestec de etanol 50% cu 50% apă), pentru substituirea produselor lactate;
- Simulantul D2 (etanol 95%), pentru substituirea alimentelor grase.

Tabel 7.14. Codificarea și compoziția filmelor biopolimerice pe bază de xilan nativ/derivați de xilan cu celuloză nanocristalină și chitosan

Cod film	Compoziție film	Cod hârtie acoperită
F1	xilan nativ din lemn de fag	P1, P29, P32
F2	xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD	P6, P30, P33
F3	xilan acetilat cu anhidridă acetică	P14, P31, P34
F4	celuloză nanocristalină (CNC)	P15, P29, P30, P31
F5	chitosan	P16, P32, P33, P34
F6	xilan nativ din lemn de fag+CNC (3:1)	P17
F7	xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD+CNC (3:1)	P18
F8	xilan acetilat cu anhidridă acetică+CNC (3:1)	P19
F9	xilan nativ din lemn de fag+CNC (1:1)	P20
F10	xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD+CNC (1:1)	P21
F11	xilan acetilat cu anhidridă acetică+CNC (1:1)	P22
F12	xilan nativ din lemn de fag+chitosan (3:1)	P23
F13	xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD+chitosan (3:1)	P24
F14	xilan acetilat cu anhidridă acetică+chitosan (3:1)	P25
F15	xilan nativ din lemn de fag+chitosan (1:1)	P26
F16	xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD+chitosan (1:1)	P27
F17	xilan acetilat cu anhidridă acetică+chitosan (1:1)	P28, P50

Testarea s-a realizat prin imersie totală, astfel că pe durata contactului (24 ore/25°C) ambele fețe ale eșantioanelor pregătite au fost în contact direct cu simulanții alimentari. După expirarea perioadei de contact direct cu simulanții alimentari, filmele au fost uscate și au fost calculate solubilitățile pentru fiecare categorie de simulant. Din analiza rezultatelor prezentate s-a observat că filmele pe bază xilan/derivați de xilan au avut o solubilitate foarte ridicată în simulanții A și C, medie în simulanții B și D1 și scăzută în simulantul D2, iar filmele de celuloză nanocristalină au solubilitate ridicată în simulantul A, medie în simulanții C și D1 și scăzută în simulanții B și D2. Acestea se datorează caracterului hidrofil al hemicelulozei xilan și celulozei nanocristaline. Utilizarea xilanului/derivaților de xilan în amestec cu celuloza nanocristalină au contribuit la creșterea solubilității în simulanții A și C și reducerea solubilității în simulanții B, D1 și D2. Filmele de chitosan au solubilitate scăzută în simulanții A, C, D1 și D2 și solubilitate ridicată în

simulantul B, datorându-se pe de o parte caracterului său hidrofob și pe de altă parte, solubilității sale în soluții diluate de acid acetic. Filmele obținute din amestecuri de xilan/derivați de xilan cu chitosan au dovedit o solubilitate mult mai scăzută în toți simulanzii fiind în concordanță cu alte date din literatură [240].

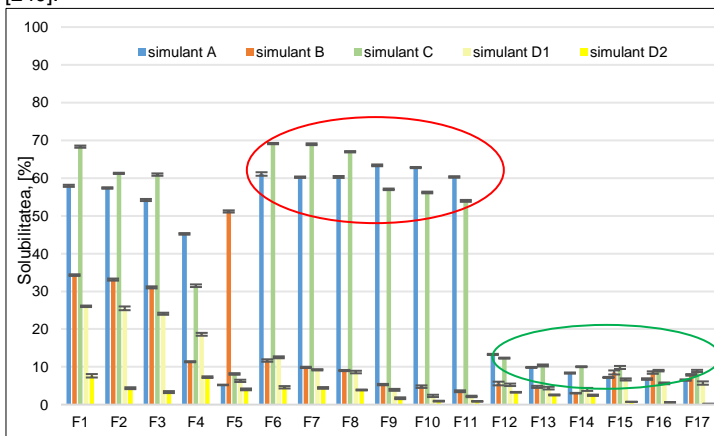


Figura 7.15. Solubilitatea în simulanzii alimentari a filmelor biopolimerice utilizate ca straturi de acoperire pentru hârtiile de ambalaj alimentar

De asemenea, rezultatele obținute arată că toate filmele testate sunt cel mai puțin solubile în simulantul D2 ceea ce indică potențialul lor de utilizare obținerea ambalajelor pentru alimentele cu conținut ridicat de uleiuri și grăsimi [348].

7.5. Teste de migrare

Migrarea reprezintă transferul de substanțe chimice în alimente din ambalajele alimentare cu care vin în contact. Migrarea de substanțe chimice poate fi generală sau specifică. În cazul alimentelor ambalate, migrarea poate avea loc simultan în ambele direcții, atât de la materialul de ambalare la alimente atât și de la aliment la materialul de ambalare [351]. Cu toate acestea, din punct de vedere al siguranței alimentare, atenția este îndreptată către migrarea de substanțe chimice din materialul de ambalare în aliment.

Pentru ambalajele din materiale plastice care intră în contact cu alimentele, limita de migrare globală stabilită de Regulamentul (UE) nr.10/2011 este de 10 mg/dm², limita de migrare specifică fiind stabilită individual pentru fiecare substanță în anexa I la Regulament, iar pentru substanțele la care nu se prevede o limită de migrare specifică sau alte restricții în anexa I, se aplică o limită de migrare specifică generică de 60 mg/kg.

În această etapă a programului experimental au fost efectuate teste de migrare globală de componente din probele de hârtie acoperite cu straturi de acoperire pe bază de xilan. Testele de migrare s-au realizat prin extracție rapidă în izooctan, mediul de extracție utilizat fiind o metodă alternativă de simulare a alimentelor cu conținut de grăsimi.

Tabel 7.16. Valorile migrării globale în izooctan din hârtiile acoperite cu amestecuri pe bază de xilan

Cod probă hârtie	Descriere probă de hârtie	Număr straturi de acoperire	Rezultate [mg/dm ²]
P0	Hârtie suport (neacoperită)	0	0,75±0,04 ^g
P1	Hârtie acoperită xilan nativ	1	0,55±0,05j
P4	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 1,0% AKD	1	0,45±0,04 ^k
P6	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 2,5% AKD	1	0,80±0,10 ^g
P10	Hârtie acoperită cu xilan nativ	3	0,35±0,09 ^l
P11	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 1,0% AKD	1	0,55±0,05 ^l
P12	Hârtie acoperită cu xilan nativ în stratul de la bază și xilan hidrofobizat cu 1% AKD în stratul superior	2	0,65±0,06 ^h
P13	Hârtie acoperită cu xilan nativ în stratul de la bază și xilan hidrofobizat cu 2,5% AKD în stratul superior	2	1,15±0,11 ^d
P14	Hârtie acoperită cu xilan acetilat	1	0,45±0,05 ^k
P15	Hârtie acoperită cu CNC	1	0,60±0,09 ^l
P16	Hârtie acoperită cu chitosan	1	0,45±0,05 ^k
P20	Hârtie acoperită cu xilan nativ +CNC (1:1)	1	0,35±0,08 ^l
P21	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD +CNC (1:1)	1	0,55±0,07 ^l
P22	Hârtie acoperită cu xilan acetilat + CNC (1:1)	1	0,45±0,06 ^k
P26	Hârtie acoperită cu xilan nativ +chitosan (1:1)	1	1,20±0,08 ^c
P27	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD +chitosan (1:1)	1	0,75±0,04 ^g
P28	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +chitosan (1:1)	1	1,15±0,15 ^d
P29	Hârtie acoperită cu CNC în stratul de la bază și xilan nativ în stratul superior	2	0,45±0,06 ^k
P30	Hârtie acoperită cu CNC în stratul de la bază și hidrofobizat cu 2,5%AKD în stratul superior	2	0,35±0,05 ^l
P31	Hârtie acoperită cu CNC în stratul de la bază și xilan acetilat în stratul superior	2	0,55±0,06 ^l
P32	Hârtie acoperită cu xilan nativ în stratul de la bază și chitosan în stratul superior-dublu strat	2	0,75±0,06 ^g
P33	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD în stratul de la bază și chitosan în stratul superior-dublu strat	2	0,30±0,03 ^m
P34	Hârtie acoperită cu xilan acetilat în stratul de la bază și chitosan în stratul superior-dublu strat	2	0,45±0,4 ^k
P38	Hârtie acoperită cu xilan nativ +20% ZnO	1	0,35±0,06 ^l
P39	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD +20% ZnO	1	1,70±0,26 ^a
P40	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +20% ZnO	1	0,95±0,09 ^g
P44	Hârtie acoperită cu xilan nativ +20% CuO	1	0,45±0,01 ^k
P45	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD +20% CuO	1	0,65±0,05 ^h
P46	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +20% CuO	1	0,45±0,08 ^k
P47	Hârtie acoperită cu xilan nativ +10% ulei esențial de <i>Lophanthus</i>	1	0,55±0,05 ^l
P48	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 2,5%AKD +10% ulei esențial de <i>Lophanthus</i>	1	0,75±0,08 ^g

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

P49	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +10% ulei esențial de <i>Lophanthus</i>	1	0,65±0,16 ^b
P50	Hârtie acoperită cu xilan acetilat +20% ZnO în stratul de bază și xilan acetilat +chitosan (1:1) în stratul superior	2	1,55±0,18 ^b

^a Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană Valoriile medii care nu au o literă mică în comun pe coloană sunt diferite statistic ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

7.6. Concluzii parțiale

Rezultatele obținute în cadrul acestei etape a programului experimental au permis elaborarea următoarelor concluzii parțiale:

- prin utilizarea xilanului/derivaților de xilan precum și a amestecurilor acestora cu alți biopolimeri (celuloză nanocristalină și chitosan) sau compuși cu proprietăți active (ZnO, CuO, ulei esențial de *Lophanthus*) în formulele de acoperire ale hârtiilor de ambalaj capacitatea antibacteriană a acestora s-a îmbunătățit semnificativ comparativ cu hârtia suport;
- formulele de acoperire care au în compoziție derivați de xilan, chitosan și concentrații ridicate de nanoparticule de ZnO și CuO (20%) au prezentat cea mai bună activitate antibacteriană împotriva bacteriei Gram-pozitive *Bacillus subtilis*, uleiul esențial de *Lophanthus* având un efect inhibitor moderat;
- formulele de acoperire omogene pe bază de xilan acetilat și chitosan, aplicate în dublu-strat, au avut efect de inhibiție totală împotriva bacteriei patogene Gram-pozitive *Staphylococcus aureus*, atât după 24 ore cât și după 48 ore;
- formulele de acoperire compozite pe bază de amestecuri de xilan nativ/derivați, chitosan și ZnO (20%) au avut efect antibacterian puternic împotriva bacteriilor patogene Gram-negative, *Salmonella sp.* și *Escherichia coli*, în primele 24 ore, efectul antibacterian reducându-se după 72 ore. Probele de hârtie acoperită cu xilan acetilat și chitosan într-un singur strat cât și în dublu-strat (cu xilan acetilat în stratul de bază și chitosan în stratul superior) au prezentat inhibiție totală după 24 ore, care s-a menținut și după 72 ore;
- formulele de acoperire pe bază de amestecuri de derivați de xilan și chitosan au prezentat efect antifungic ridicat împotriva mucegaiului *Aspergillus niger*, efect menținut până la 14 zile. Utilizarea celulozei nanocristaline în formulele de acoperire a avut un efect inhibitor slab, doar în primele 3 zile, iar compușii cu proprietăți active nu au avut nici un efect de inhibiție;
- formulele de acoperire pe bază de amestecuri de derivați de xilan și chitosan au prezentat efect antifungic ridicat împotriva mucegaiului *Penicillium sp.*, efect menținut chiar și până la 21 zile. Utilizarea celulozei nanocristaline în formulele de acoperire a avut un efect inhibitor foarte slab doar în primele 3 zile. Dintre compușii cu proprietăți active uleiul esențial de *Lophanthus* a avut efectul inhibitor cel mai bun, efect menținut până la 21 zile;
- utilizarea ZnO în formulele de acoperire a avut efect antifungic moderat doar în primele 3 zile, pentru ambele concentrații testate (10% și 20%).

- Utilizarea CuO în formulele de acoperire a avut efect antifungic moderat la doar la concentrația de 20%, efect menținut doar în primele 3 zile;
- activitatea antioxidantă a formulilor de acoperire cu conținut de compuși cu proprietăți active este influențată direct de natura chimică a substanței și de concentrația acesteia.
- Astfel, cele mai bune rezultate au fost obținute prin utilizarea în formulele de acoperire a uleiului esențial de *Lophanthus* (10%), urmat de CuO (20%) respectiv ZnO (20%), precum și de o concentrație de 50mg/mL a extractului alcoolic testat prin metoda inhibiției radicalilor liberi DPPH;
- evaluarea comportamentului în simulanți alimentari a filmelor pe bază de xilan/derivați de xilan și a amestecurilor acestora cu celuloză nanocristalină și chitosan au confirmat îmbunătățirea rezistenței la acțiunea apei sau soluțiilor apoase diluate pentru derivații de xilan și pentru amestecurile acestora cu chitosan. Prezența celulozei nanocristaline în amestecuri a avut efect negativ la testarea în simulanții A și B, contribuind la creșterea solubilității în apă a amestecurilor biopolimerice datorită caracterului său puternic hidrofil;
 - filmele obținute din amestecuri de xilan/derivați cu chitosan au dovedit o solubilitate mult mai scăzută în toți simulanții. Rezultatele obținute arată că toate filmele testate sunt cel mai puțin solubile în simulantul D2 ceea ce indică potențialul lor de utilizare obținerea ambalajelor pentru alimentele cu conținut ridicat de uleiuri și grăsimi;
 - rezultatele testării migrării globale de componenți în izooctan, obținute pentru hârtiile acoperite cu amestecuri compozite, au indicat valori situate mult sub valoarea limită a migrării globale de componenți (10 mg/dm²) impusă de Regulamentul UE nr. 10/2011 pentru toate probele de hârtie testate. Aceste rezultate sunt în corelație cu rezultatele evaluării compartamentului filmelor biopolimerice testate în simulantul alimentar D2, ceea ce a reconfirmat potențialul acestora de utilizare la obținerea ambalajelor care intră în contact cu alimente grase, în condiții de siguranță alimentară.

CAPITOLUL 8. Evaluarea capacității de biodegradare a hârtiilor de ambalaj alimentar acoperite cu dispersii pe bază de hemiceluloză tip xilan

Biodegradarea reprezintă procesul de descompunere a materiei organice de către diferite microorganisme, cum ar fi bacteriile și funghi, fiind considerat un proces natural cu rol vital pentru reciclarea nutrienților și a energiei [354-357]. Aceste microorganisme folosesc materia organică ca sursă de nutriție pentru metabolismul lor, o parte din substanțe fiind utilizată în procesele metabolice iar restul de substanțe este oxidat prin respirația celulară, rezultatul fiind formarea de submetaboliți simpli și cu dimensiuni mici, eliberați în mediul înconjurător [358-359]. Procesul de biodegradare se desfășoară în trei etape: biodeteriorare, biofragmentare și asimilare [360].

Biodegradarea materialelor este influențată de o multitudine de factori dintre care cei mai importanți sunt: natura materialului, mediul în care are loc

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

(sol, apă, aer) și alți factori de mediu (lumină, umiditate, temperatură, prezența sau absența oxigenului, etc).

Standardul folosit de Uniunea Europeană pentru a clasifica un material ca fiind biodegradabil stabilește ca mai mult de 90% din materialul original trebuie convertit prin procese biologice în CO₂, apă și minerale în decurs de 6 luni.

Dintre materialele utilizate la obținerea ambalajelor alimentare, hârtia și cartonul sunt considerate a fi cele mai ușor biodegradabile dintre toate tipurile de ambalaje utilizate în prezent.

În acest capitol sunt prezentate rezultatele testării capacității de biodegradare în sol a hârtiilor acoperite cu dispersii pe bază de hemiceluloză xilan obținute în cadrul programului experimental.

Probele de hârtie selectate pentru evaluarea capacității de biodegradare și descrierea compoziției straturilor de acoperire, sunt prezentate în tabelul 8.1.

Tabel 8.1. Descrierea probelor de hârtie acoperite cu amestecuri compozite pe bază de xilan/derivați de xilan selectate pentru evaluarea capacității de biodegradare

Cod probă	Descriere probă	Număr straturi de acoperire
P0	Hârtie suport	0
P1	Hârtie acoperită cu xilan nativ	1
P6	Hârtie acoperită cu xilan-2,5% AKD	1
P14	Hârtie acoperită cu xilan acetilat	1
P15	Hârtie acoperită cu celuloză nanocristalină	1
P20	Hârtie acoperită cu xilan nativ+celuloză nanocristalină (1:1)	1
P21	Hârtie acoperită cu xilan- 2,5% AKD+celuloză nanocristalină (1:1)	1
P22	Hârtie acoperită cu xilan acetilat+celuloză nanocristalină (1:1)	1
P16	Hârtie acoperită cu chitosan	1
P26	Hârtie acoperită cu xilan nativ+chitosan (1:1)	1
P27	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 2,5% AKD+chitosan (1:1)	1
P28	Hârtie acoperită cu xilan acetilat+chitosan (1:1)	1
P40	Hârtie acoperită cu xilan acetilat+20%ZnO	1
P34	Hârtie acoperită cu xilan acetilat în stratul de bază și chitosan în stratul superior	2
P50	Hârtie acoperită cu xilan acetilat+20%ZnO în stratul de bază și xilan acetilat +chitosan(1:1) în stratul superior	2

Evaluarea capacității de biodegradare aerobă în sol s-a realizat prin îngroparea probelor de hârtie în sol, în condiții specifice, pentru perioade de timp de până la 42 zile (6 săptămâni), determinându-se, prin diferite metode de analiză, la diferite intervale de timp (7, 28, 42 zile):

- viteza de biodegradare, exprimată ca procent de pierdere de masă;
- cantitatea de CO₂ degajat în urma proceselor catabolice ale microorganismelor;
- modificările fizice și structurale datorate biodegradării, la nivel macroscopic și microscopic;
- modificările microbiologice ale solului utilizat datorate produșilor de biodegradare.

Pentru evaluarea influenței compoziției straturilor de acoperire aplicate la suprafața hârtiilor asupra biodegradabilității, s-a utilizat ca probă martor (control) hârtia suport.

8.1. Evaluarea vitezei de biodegradare la contactul cu solul a hârtiilor de ambalaj alimentar acoperite cu dispersii pe bază de hemiceluloză tip xilan

Eșantioanele pregătite din probele de hârtie supuse analizei au fost inițial cântărite și îngropate în sol pentru 7, 28 și 42 zile apoi dezgropate și recântărite. Viteza de biodegradare a fost calculată, sub formă de procent de pierdere de masă, pe baza diferenței de masă a probelor înainte de momentul îngropării în sol și după fiecare din perioadele de timp stabilite.

Tabel 8.2. Viteza de biodegradare în sol a hârtiilor de ambalaj acoperite cu amestecuri biopolimerice și compozite pe bază de xilan/derivați de xilan

Cod probă	Viteza de biodegradare, [%] / Perioada de biodegradare în sol		
	7 zile	28 zile	42 zile
P0	13,42±2,11 ^{bC}	47,86±3,51 ^{dB}	80,31±2,36 ^{bA}
P1	8,90±1,38 ^{9C}	57,49±3,79 ^{bB}	68,15±3,04 ^{4A}
P6	8,78±1,21 ^{9C}	50,64±2,81 ^{cB}	81,63±4,74 ^{dA}
P14	8,66±1,19 ^{9C}	29,56±2,99 ^{9B}	75,87±4,47 ^{8A}
P15	15,74±2,40 ^{9C}	23,23±3,46 ^{kB}	67,24±4,33 ^{kA}
P20	13,58±2,15 ^{bC}	44,13±3,06 ^{8B}	74,58±4,59 ^{4A}
P21	11,44±2,36 ^{cC}	29,49±3,08 ^{9B}	68,90±3,65 ^{4A}
P22	10,51±2,04 ^{9C}	31,42±2,40 ^{hB}	70,97±4,45 ^{4A}
P16	9,32±1,42 ^{lC}	50,92±3,62 ^{cB}	82,44±4,98 ^{cA}
P26	8,49±1,20 ^{hC}	27,44±3,10 ^{9B}	87,67±5,18 ^{bA}
P27	8,19±0,92 ^{hC}	33,88±3,62 ^{9B}	71,09±5,04 ^{hA}
P28	8,18±1,10 ^{hC}	27,49±2,31 ^{9B}	72,42±5,62 ^{9A}
P40	13,26±2,41 ^{bC}	56,95±3,40 ^{bB}	80,35±6,43 ^{dA}
P34	10,49±1,45 ^{dC}	41,92±4,32 ^{9B}	80,35±6,76 ^{dA}
P50	9,71±1,15 ^{9C}	74,67±5,06 ^a	91,56±5,73 ^{9A}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană; Influența perioadei de biodegradare în sol a fost evidențiată cu litere mari pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană/o literă mare pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

Din analiza rezultatelor prezentate se observă că după 42 zile probele de hârtie acoperite cu amestecuri de xilan/derivați de xilan și celuloză nanocristalină, chitosan sau nanoparticule de oxid de zinc au atins valori similare ale vitezei de biodegradare, cuprinse între 70-80%. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin aplicarea de straturi compozite succesive pe bază de xilan acetilat, chitosan și 20% ZnO nanoparticule (proba de hârtie codificată P50) viteza de biodegradare fiind de cca.75% după 28 zile și cca.92% după 42 zile.

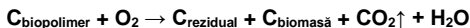
8.2. Evaluarea capacității de producere a CO₂ a hârtiilor de ambalaj alimentar acoperite cu dispersii pe bază de hemiceluloză tip xilan

Capacitatea de biodegradare a unui material organic este direct corelată și cu capacitatea de producere a CO₂ ca rezultat al proceselor catabolice prin care microorganismele prezente în sol descompun materialele biopolimerice.

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

Cu cât cantitatea de CO₂ rezultată este mai mare cu atât materialul este considerat a fi mai ușor biodegradabil. Ecuația generală a biodegradării aerobe este următoarea :



Probele de hârtie analizate au fost îngropate în condiții specificate în sol pentru diferite perioade de timp: 7, 14, 21 și 28 zile, iar cantitatea de CO₂ degajat, captată într-o soluție alcalină, a fost determinată utilizând o metodă de analiză volumetrică bazată pe reacția de neutralizare.

Tabel 8.3. Cantitatea de CO₂ degajat din procesul de biodegradare în sol a probelor de hârtie acoperite cu amestecuri biopolimerice și compozite pe bază de xilan/derivați de xilan

Cod probă	Cantitatea de CO ₂ degajat, [mg] / Perioada de biodegradare în sol			
	7 zile	14 zile	21 zile	28 zile
P0	1,01±0,58 ^{IC}	2,02±0,59 ^{IB}	5,72±0,62 ^{IC}	7,70±0,14 ^{IB}
P1	0,96±0,24 ^{IC}	1,92±0,24 ^{IB}	10,34±0,32 ^{9C}	13,64±0,25 ^{9D}
P6	0,87±0,41 ^{9C}	1,74±0,41 ^{9B}	8,02±0,21 ^{19C}	14,74±0,12 ^{9D}
P14	0,76±0,33 ^{9C}	1,52±0,33 ^{9B}	11,22±0,26 ^{9C}	15,18±0,24 ^{9D}
P15	1,32±0,79 ^{9C}	2,64±0,79 ^{9B}	1,32±0,24 ^{9C}	14,52±0,64 ^{9D}
P20	0,66±0,24 ^{9C}	1,32±0,24 ^{9B}	12,10±0,21 ^{9C}	14,08±0,11 ^{9D}
P21	0,58±0,12 ^{9C}	1,16±0,12 ^{9B}	12,43±0,13 ^{9C}	16,17±0,32 ^{9D}
P22	1,12±0,72 ^{9C}	2,24±0,72 ^{9B}	12,65±0,62 ^{9C}	16,39±0,59 ^{9D}
P16	3,52±0,99 ^{9C}	7,04±0,98 ^{9B}	11,88±0,89 ^{9C}	14,96±0,75 ^{9D}
P26	1,76±1,01 ^{9B}	3,52±1,11 ^{9B}	14,08±1,01 ^{9B}	14,96±0,99 ^{9D}
P27	1,70±1,24 ^{9C}	3,40±1,24 ^{9B}	11,33±1,14 ^{9C}	14,85±0,90 ^{9D}
P28	1,15±0,86 ^{9C}	3,30±0,86 ^{9B}	11,55±0,80 ^{9C}	15,07±0,63 ^{9D}
P40	1,45±0,25 ^{9C}	2,53±0,34 ^{9B}	12,13±0,43 ^{9C}	13,89±0,74 ^{9D}
P34	1,29±0,19 ^{9C}	3,69±0,29 ^{9B}	11,75±0,38 ^{9C}	15,25±0,59 ^{9D}
P50	1,25±0,12 ^{9C}	6,45±0,21 ^{9B}	16,25±0,34 ^{9C}	18,75±0,45 ^{9D}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența tratamentului la suprafață a fost evidențiată cu litere mici pe coloană; Influența perioadei de biodegradare în sol a fost evidențiată cu litere mari pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică pe coloană/o literă mare pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

Din analiza rezultatelor prezentate se observă că după 28 zile probele de hârtie acoperite cu amestecuri de xilan/derivați de xilan și celuloză nanocristalină, chitosan sau nanoparticule de ZnO au atins valori similare ale cantității de CO₂ rezultat din reacțiile de biodegradare, cuprinse între 14-16 mg CO₂, fiind mai mari decât cantitatea de CO₂ rezultată în urma biodegradării hârtiei suport, neacoperită. Rezultatele mai bune obținute pentru hârtiile acoperite cu amestecuri de xilan și celuloză nanocristalină, respectiv chitosan, se pot datora biocompatibilității acestora cu mediul și capacităților lor individuale de biodegradare ridicate, ceea ce a condus la degradarea mai rapidă în sol a probelor acoperite. Toți biopolimerii utilizați fiind polizaharide naturale, în timpul proceselor catabolice de metabolizare a zaharurilor are loc o intensificare a numărului și activității microorganismelor implicate care se poate datora mai multor enzime ce catalizează reacțiile de degradare a polizaharidelor în oligozaharide și monozaharide [348, 156]. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin aplicarea de straturi compozite succesive pe bază de xilan acetilat, chitosan și 20% ZnO nanoparticule (P50), cantitatea de CO₂ rezultat după 28 zile și 42 zile fiind de 16-19 mg.

8.3. Evaluarea structurală și microbiologică a produșilor de biodegradare a hârtiilor de ambalaj alimentar acoperite cu dispersii pe bază de hemiceluloză tip xilan

Evaluarea structurală a probelor de hârtie supuse biodegradării

Capacitatea de biodegradare a probelor de hârtie analizate a fost evaluată din punct de vedere structural prin examinarea vizuală și prin microscopie optică (x4,5) a degradării fizice a acestora după fiecare perioadă de îngropare în sol.

În ceea ce privește capacitatea de biodegradare a hârtiilor acoperite cu celuloză nanocristalină sau amestecuri cu proporții egale de xilan nativ/derivați de xilan se observă că încorporarea acestora în amestecuri a contribuit la obținerea unor straturi de acoperire mult mai dense, rezistente atacurilor microorganismelor până la 28 zile. Totuși, caracterul hidrofil al celulozei nanocristaline facilitează în timp pătrunderea apei în materialul supus degradării și prin urmare, pe lângă eroziunea de suprafață, promovează degradarea hidrolitică sporind solubilizarea oligomerilor formați care sunt apoi metabolizați de microorganismele prezente în sol [365].

Prezența chitosanului în combinație cu derivații de xilan, în special cu xilanul acetilat, contribuie la reducerea cristalinității straturilor subțiri de acoperire facilitând procesul de biodegradare după primele zile de îngropare în sol. Materialele cu structura amorfă sunt mai ușor biodegradabile decât cele cristaline [366]. Astfel, cele mai bune rezultate din punct de vedere al capacității de biodegradare au fost obținute de proba de hârtie codificată P50 în care, alături de chitosan, xilanul acetilat face parte din compoziția ambelor straturi de acoperire.

Evaluarea microbiologică a produșilor prezenți în sol după biodegradare

Imaginile microorganismelor dezvoltate în perioada de biodegradare, pentru fiecare tip de probă de sol analizată, sunt prezentate în figura 8.5.

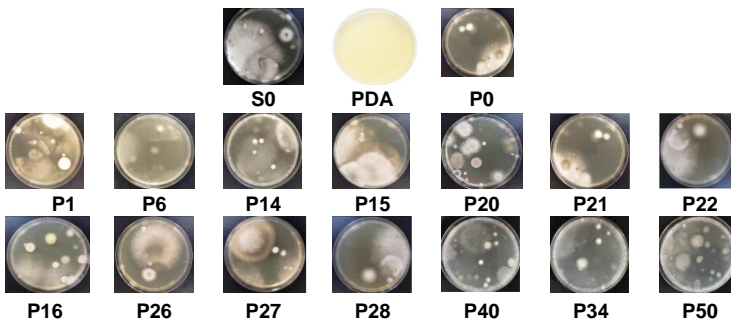


Figura 8.5. Microbiota solului după biodegradarea hârtiilor acoperite cu formule pe bază de xilan/derivați de xilan

Influența pozitivă acoperirilor pe bază de xilan/derivați de xilan și amestecuri ale acestora cu celuloză nanocristalină, chitosan, ZnO nanoparticule, asupra dezvoltării microorganismelor este evidențiată prin prezența unui număr crescut de unități formatoare de colonii (ufc) per gram de sol după perioada de biodegradare a probelor de hârtie comparativ cu cele prezente în sol înainte de îngroparea probelor de hârtie, așa cum poate fi observat în tabelul 8.4.

Tabel 8.4. Numărul mediu de ufc/g sol înainte și după biodegradare [348]

Proba de sol analizată	Metoda de inoculare/ Număr mediu [ufc/g]	
	PDA , fără antibiotic	PDA , cu antibiotic
Sol înainte de biodegradare	$3,07 \times 10^5 \pm 5,37 \times 10^4$	$2,11 \times 10^4 \pm 6,46 \times 10^3$
Sol după biodegradare	$5,43 \times 10^5 + 3,48 \times 10^4$	$1,10 \times 10^5 + 2,25 \times 10^4$

Din analiza rezultatelor prezentate în tabelul 8.4. se observă că înainte de biodegradare numărul de bacterii prezente în sol este mai mare de cca.15 ori decât cel al mucegaiurilor. După expirarea perioadei de biodegradare numărul de unități formatoare de colonii prezente în sol a crescut față de cele prezente înainte de biodegradare ceea ce arată influența prezenței hârtiilor acoperite în sol. Astfel, numărul de bacterii prezente în sol după biodegradare a crescut de cca. 2 ori în timp ce numărul de funghi a crescut de peste 5 ori, ceea ce indică o creștere mult mai rapidă a fungilor. Numărul de bacterii a rămas în continuare mai mare decât cel al fungilor și după biodegradare dar, raportul dintre acestea s-a redus semnificativ, confirmând dezvoltarea mult mai rapidă a fungilor.

Pe baza analizei vizuale a caracteristicilor microorganismelor dezvoltate (aspect, culoare formă) s-a încercat identificarea tipului de microorganisme prezente în sol. Fungii care au înregistrat o creștere mai rapidă, răspândindu-se pe o suprafață mare a plăcilor analizate, prezintă caracteristici specifice care indică prezența *Aspergillus fumigatus* și *Penicillium digitatum* (coloniile colorate în verde în centru și alb pe margini), după cum poate fi observat în figura 8.6.a [156]. Alături de acestea se mai pot observa și alte colonii mici, cu margini netede, colorate în maro sau alți funghi de culoare albă, după cum poate fi observat în figura 8.6.b.

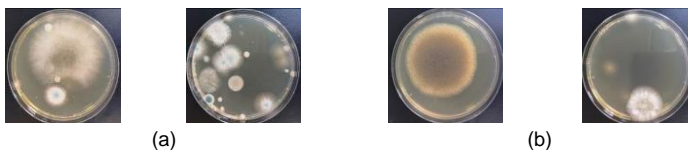


Figura 8.6. Identificarea microorganismelor dezvoltate în sol după biodegradare: (a) Colonii asemnătoare cu *Aspergillus fumigatus* (fără antibiotic pe placa PDA), (b) Fungi (cu antibiotic pe placa PDA) [348]

Aspergillus fumigatus, este o specie de funghi din genul *Aspergillus*, larg răspândită în natură, care se găsește de obicei în sol și în materia organică în descompunere, cum ar fi haldele de compost, jucând un rol esențial în ciclul

de viață al carbonului și azotului [367]. *Penicillium digitatum*, este o specie de fungi din diviziunea Ascomycota, mezofilă, întâlnită de obicei în solul zonelor producătoare de citrice [368-370]. Datorită specificului *Penicillium digitatum* de a se dezvolta pe fructele citricelor, șansele ca tipul de fungi care s-au dezvoltat în solul analizat după biodegradarea probelor de hârtie să fie *Aspergillus fumigatus* sunt mult mai mari [156, 348, 371]. Prezența acestora, alături de alte specii identificate, susține pe de o parte biodegradabilitatea straturilor de acoperire pe bază de hemiceluloză xilan utilizate și pe de altă parte evidențiază rolul activ al microorganismelor în procesul de biodegradare.

8.4. Concluzii parțiale

Rezultatele obținute în cadrul acestei etape a programului experimental au permis elaborarea următoarelor concluzii parțiale:

- toate probele de hârtie analizate au indicat un nivel ridicat al capacității de biodegradare în sol;
- prezența chitosanului în straturile de acoperire în combinație cu xilanul acetilat reduce cristalinitatea straturilor subțiri și facilitează biodegradarea din primele zile de îngropare în sol. După 28 de zile și 42 de zile de degradare în sol toate probele de hârtie acoperite cu xilan, derivați de xilan, chitosan, celuloză nanocristalină și amestecuri ale acestora au o capacitate de degradare similară (70-80% pierdere de masă și 14-16 mg CO₂ degajat);
- cele mai bune rezultate au fost obținute pentru proba de hârtie codificată P50, acoperită cu două straturi succesive în a căror compoziție factorul comun este xilanul acetilat, alături de chitosan și ZnO (75-92% pierdere de masă și 16-19 mg CO₂ degajat), încadrându-se în standardul european care stabilește ca minimum 90% să fie convertit în 6 luni;
- influența pozitivă a compoziției straturilor de acoperire ale probelor de hârtie îngropate asupra creșterii microorganismelor în sol a fost evidențiată prin apariția unui număr mai mare de unități formatoare de colonii (ufc) per gram de sol după îngroparea lor în sol;
- fungii și bacteriile sunt principalele microorganisme implicate în procesul de descompunere în multe ecosisteme. Prin secretarea enzimelor specifice acestea degradează materialele organice complexe și reciclează nutrienții prezenți în mediu. La rândul lor, bacteriile joacă un rol vital în multe etape ale ciclului de viață al nutrienților, contribuind la fixarea azotului din atmosferă;
- rezultatele pozitive obținute în această etapă a programului experimental oferă linii directoare pentru obținerea de noi materiale de ambalare a alimentelor, cu performanțe similare celor existente, dar care sunt obținute din resurse regenerabile și care, la sfârșitul ciclului de viață, pot fi reciclate sau biodegradate fără a lăsa contaminanți sau reziduuri toxice în mediul înconjurător.

CAPITOLUL 9. Testarea ambalajelor din hârtie acoperite cu dispersii biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan la contactul cu alimentele

Ambalajele alimentare au un rol esențial în procesul de asigurare a calității, siguranței și extinderii duratei de valabilitate a alimentelor, în toate etapele parcurse de la producere până la consum. Perioada de valabilitate a alimentelor este definită ca „*perioada de timp în care alimentele își păstrează în limite acceptabile o serie de caracteristici: gust, aromă, culoare, textură, valoare nutritivă și siguranță, în condiții de mediu definite*”. Evaluarea comportamentului în simulanți alimentari reprezintă punctul de pornire pentru evaluarea compatibilității ambalaj-aliment și stabilirea categoriei de alimente pentru care ambalajul testat poate îndeplini criteriile impuse pentru a asigura menținerea calității și siguranței acestora dar, pentru validarea conformării, sunt necesare teste de contact direct ambalaj-aliment.

În această etapă a programului experimental au fost selectate, pe baza rezultatelor obținute în etapele anterioare, o serie de hârtii acoperite, cu bune rezultate privind ansamblul de proprietăți funcționale și comportamentul în diferiți simulanți alimentari, în scopul testării la contactul direct cu diferite categorii de alimente.

Tabel 9.1. Descrierea probelor de hârtie acoperite cu amestecuri compozite pe bază de xilan/derivați de xilan selectate pentru testare în contact direct cu alimentele

Cod probă	Descriere probă	Număr straturi de acoperire
P0	Hârtie suport	0
P1	Hârtie acoperită cu xilan nativ	1
P27	Hârtie acoperită cu xilan hidrofobizat cu 2,5% AKD+chitosan (1:1)	1
P28	Hârtie acoperită cu xilan acetilat+chitosan (1:1)	1
P40	Hârtie acoperită cu xilan acetilat+20%ZnO	1
P34	Hârtie acoperită cu xilan acetilat în stratul de bază și chitosan în stratul superior	2
P50	Hârtie acoperită cu xilan acetilat+20%ZnO în stratul de bază și xilan acetilat +chitosan(1:1) în stratul superior	2

9.1. Selectarea produselor agro-alimentare care vor fi supuse testării

Pentru testarea probelor de hârtie prezentate în tabelul 9.1 la contactul direct cu alimentele, au fost selectate trei produse agrolimentare ce aparțin unor categorii diferite de alimente:

- ridichi de lună proaspete, din categoria alimentelor cu conținut ridicat de apă;
- unt de masă, din categoria produselor lactate umede, cu conținut de grăsimi;
- cub concentrat de legume deshidratate cu gust de pui, bază pentru mâncăruri, din categoria produselor alimentare cu conținut ridicat de uleiuri și grăsimi.

9.2. Testarea capacității de protecție a legumelor proaspete

Dintre legumele proaspete, pentru acest studiu experimental, au fost testate ridichile de lună (*Raphanus sativus* conv. *radicula*) recoltate direct din grădină.

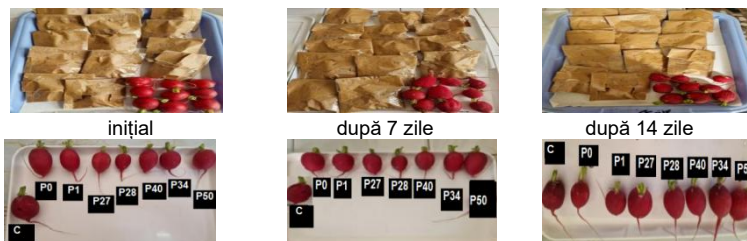


Figura 9.1. Ridichi neambalate și ambalate în hârtii acoperite cu amestecuri pe bază de xilan înainte și după depozitare timp de 7 zile și 14 zile la 4°C

Pierderea în greutate pe durata depozitării

Tabel 9.2. Variația pierderii în greutate a ridichilor ambalate și neambalate pe perioada depozitării

Cod probă	Perdere în greutate, [%] / Perioada de depozitare	
	7 zile	14 zile
C	25,47±0,32 ^{a2}	43,79±0,72 ^{a1}
P0	22,69±0,28 ^{ba2}	33,18±0,51 ^{ba1}
P1	21,10±0,24 ^{cb2}	30,50±0,47 ^{ed1}
P27	17,74±0,21 ^{ed2}	28,58±0,31 ^{ie1}
P28	16,66±0,23 ^{ie2}	31,84±0,45 ^{dc1}
P40	18,00±0,20 ^{dc2}	32,36±0,54 ^{cb1}
P34	14,88±0,15 ^{gf2}	24,98±0,26 ^{gf1}
P50	16,31±0,18 ^{ie2}	20,63±0,23 ^{hg1}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența modului de depozitare (neambalate/ambalate) a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența tratamentului la suprafața hârtiilor de ambalaj a fost evidențiată cu litere mari pe coloană. Influența perioadei de depozitare a fost evidențiată cu cifre pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică sau o literă mare pe coloană/o cifră pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%.

Din analiza datelor prezentate în tabelul 9.2. se observă că ridichile ambalate în hârtie au înregistrat o pierdere de masă mai mică decât cele neambalate, cu 10-40% după 7 zile și 25-50% după 14 zile. Hârtiile acoperite cu derivați de xilan și chitosan au asigurat condiții mai bune de păstrare a calității ridichilor pe perioada depozitării comparativ cu hârtia suport sau hârtia acoperită cu xilan nativ. De asemenea, rezultatele obținute în cazul utilizării hârtiilor cu acoperiri stratificate au indicat valorile cele mai scăzute ale pierderii de masă (P34, P50). Aceste rezultate sunt în strânsă corelație cu proprietățile de barieră la gaze ale hârtiilor utilizate, în special cu viteza de transmisie a vaporilor de apă (WVTR).

Conținutul de umiditate pe durata depozitării

Tabel 9.3. Variația conținutului de umiditate a ridichilor ambalate și neambalate pe perioada depozitării

Cod probă	Umiditate, [%] / Perioada de depozitare	
	7 zile	14 zile
C	88,33±0,77 ^{B1}	85,93±0,63 ^{B2}
P0	90,52±0,89 ^{IF1}	87,72±0,82 ^{IF2}
P1	91,43±0,94 ^{IE1}	89,97±0,78 ^{IE2}
P27	92,77±1,04 ^{IB1}	91,30±0,94 ^{IC2}
P28	92,45±0,86 ^{IC1}	90,88±0,80 ^{ID2}
P40	91,93±0,74 ^{ID1}	91,86±0,83 ^{IB1}
P34	92,72±0,69 ^{IB1}	91,96±0,98 ^{IB2}
P50	94,03±0,84 ^{IA1}	92,25±0,76 ^{IA2}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența modului de depozitare (neambalate/ambalate) a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența tratamentului la suprafața hârtiilor de ambalaj a fost evidențiată cu litere mari pe coloană. Influența perioadei de depozitare a fost evidențiată cu cifre pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică sau o literă mare pe coloană/o cifră pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%.

Din analiza datelor prezentate în tabelul 9.3. se poate observa că în timpul depozitării apare o scăderea a umidității ridichilor, această scădere fiind mai ridicată în cazul ridichilor neambalate comparativ cu cele ambalate în hârtie, rezultatele fiind corelate cu cele ale pierderii în greutate și fiind datorate deshidratării naturale. Hârtiile acoperite cu amestecuri de xilan și chitosan au avut un efect protector menținând vaporii de apă rezultați în interiorul ambalajului asigurând astfel menținerea calității ridichilor prin menținerea conținutului de umiditate la valori apropiate de cele inițiale. Rezultatele bune obținute în menținerea umidității ridichilor ambalate în aceste hârtii pot fi corelate și cu caracterul mai hidrofob al acestora, confirmat prin valorile determinate ale unghiului de contact cu apa. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin ambalarea ridichilor în proba de hârtie P50.

pH-ul și aciditatea totală

Tabel 9.4. Variația pH-ului și acidității totale a ridichilor ambalate și neambalate pe perioada depozitării

Cod probă	pH, [unități de pH]		Aciditate totală, [grade de aciditate]	
	Perioada de depozitare			
	7 zile	14 zile	7 zile	14 zile
C	6,00 ± 0,10 ^{B2}	6,53 ± 0,30 ^{B1}	0,89 ± 0,03 ^{C1}	0,79 ± 0,04 ^{B2}
P0	5,50 ± 0,06 ^{CB2}	6,00 ± 0,50 ^{BA1}	0,99 ± 0,04 ^{BB2}	0,89 ± 0,02 ^{CC2}
P1	5,53 ± 0,12 ^{BA2}	5,83 ± 0,29 ^{CB2}	0,99 ± 0,02 ^{BB1}	0,89 ± 0,02 ^{CC1}
P27	5,53 ± 0,10 ^{BA2}	5,67 ± 0,29 ^{DC2}	1,09 ± 0,05 ^{BA1}	1,09 ± 0,02 ^{BA1}
P28	5,53 ± 0,10 ^{BA2}	5,67 ± 0,29 ^{DC2}	1,09 ± 0,04 ^{BA1}	1,09 ± 0,05 ^{BA1}
P40	5,50 ± 0,06 ^{CB2}	5,53 ± 0,10 ^{ED2}	0,99 ± 0,04 ^{BB1}	0,99 ± 0,02 ^{BB1}
P34	5,50 ± 0,06 ^{CB2}	5,53 ± 0,10 ^{ED2}	0,99 ± 0,02 ^{BB1}	0,99 ± 0,02 ^{BB1}
P50	5,50 ± 0,06 ^{CB1}	5,50 ± 0,06 ^{IE1}	0,99 ± 0,03 ^{BB1}	0,99 ± 0,02 ^{BB1}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența modului de depozitare (neambalate/ambalate) a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența tratamentului la suprafața hârtiilor de ambalaj a fost evidențiată cu litere mari pe coloană. Influența perioadei de depozitare a fost evidențiată cu cifre pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică sau o literă mare pe coloană/o cifră pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%.

Prin micșorarea conținutului de apă pe perioada depozitării, datorită deshidratării se modifică concentrația în acizi organici, evidențiată prin modificări ale valorii pH-ului și acidității totale, care influențează la rândul lor unele modificări chimice care afectează calitatea ridichilor cum ar fi hidroliza zaharurilor. Din analiza rezultatelor prezentate se poate observa că în cazul ridichilor neambalate, expuse direct acțiunii oxigenului și microorganismelor din aer, au apărut ușoare modificări chimice iar în cazul celor ambalate în hârtii acoperite, pH-ul și aciditatea totală după perioadele de depozitare s-au menținut la valori similare celor inițiale indicând menținerea calității acestora.

Analiza senzorială

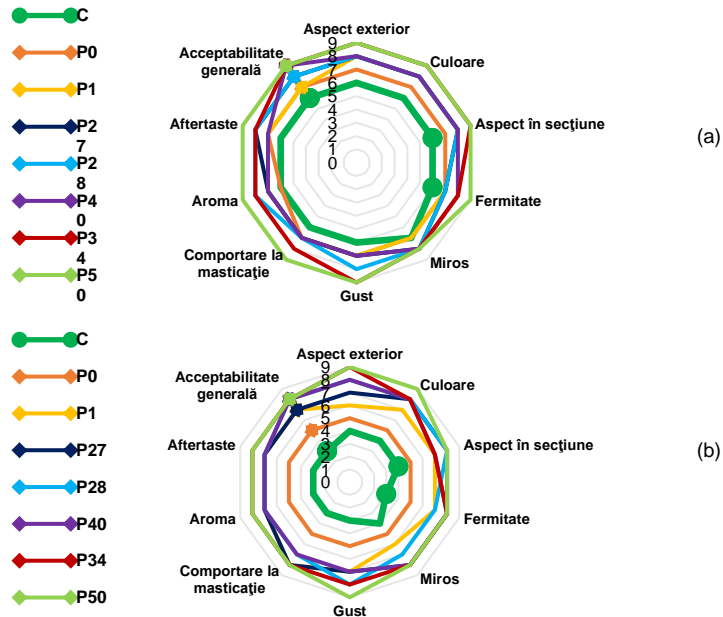


Figura 9.2. Diagrama comparativă a atributelor senzoriale specifice ridichilor depozitate la temperatura de 4°C: (a) timp de 7 zile, (b) timp de 14 zile

Ridichile ambalate în hârtie depozitate timp de 7 zile la temperatura de 4°C (figura 9.2.a) și-au menținut la un nivel foarte ridicat de apreciere aspectul, culoarea, mirosul, gustul, aroma, au prezentat o consistență fermă, fără apariția fisurilor de suprafață, fără urme de creștere fungică sau prezență de lichid în tavă care să indice începutul unei degradări sub acțiunea oxigenului și a microorganismelor din aer. Ridichile ambalate în hârtia acoperită P50 au fost cel mai apreciate de către degustători iar cele neambalate (C) cele mai puțin apreciate.

După 14 zile de depozitare la temperatura de 4°C (figura 9.2.b.) ridichile ambalate în hârtiile acoperite cu amestecuri compozite pe bază de derivați de xilan și-au menținut la nivel ridicat aspectul, culoarea, mirosul, gustul, aroma, au prezentat o consistență fermă, fără fisuri de suprafață, fără mucegai, fără urme de lichid dar, în cazul ridichilor neambalate au apărut modificări ale tuturor atributelor senzoriale care au încadrat nivelul general de percepție ca fiind unul ușor neplăcut, ceea ce indică începutul degradării sub acțiunea oxigenului și microorganismelor din aer. Și în acest caz, varianta P50 a fost cea mai apreciată de către degustători, fiind urmată de P34. Ridichile ambalate în hârtie neacoperită (P0) sau acoperită cu xilan nativ (P1) s-au menținut la un nivel mediu de acceptabilitate similar celui evaluat după 7 zile de depozitare.

Evaluarea microbiologică

Înainte de depozitare încărcătura microbiologică inițială cu bacterii mezofile aerobe a ridichilor a fost $6,38 \pm 0,080$ [log(ufc/g)] iar cea cu drojdii și mucegaiuri a fost $5,71 \pm 0,081$ [log(ufc/g)].

Tabel 9.5. Număr de microorganisme per gram probă de ridichi dezvoltate pe perioada depozitării la 4°C

Cod probă	Bacterii aerobe mezofile, [log(ufc/g)]		Drojii și mucegaiuri, [log(ufc/g)]	
	Perioada de depozitare			
	7 zile	14 zile	7 zile	14 zile
C	$6,83 \pm 0,061^{B2}$	$7,35 \pm 0,080^{A1}$	$7,02 \pm 0,088^{B2}$	$7,74 \pm 0,075^{A1}$
P0	$5,78 \pm 0,143^{DE1}$	$5,71 \pm 0,089^{CB2}$	$5,74 \pm 0,064^{BA1}$	$5,65 \pm 0,046^{BA1}$
P1	$6,11 \pm 0,083^{BA1}$	$5,53 \pm 0,041^{ED2}$	$5,54 \pm 0,133^{BB1}$	$5,27 \pm 0,253^{BB2}$
P2	$5,88 \pm 0,018^{CB1}$	$5,86 \pm 0,036^{BA1}$	$5,44 \pm 0,214^{CC1}$	$5,19 \pm 0,038^{BB2}$
7				
P2	$6,11 \pm 0,066^{BA1}$	$5,71 \pm 0,028^{CB2}$	$5,17 \pm 0,029^{EE1}$	$5,04 \pm 0,024^{BB2}$
8				
P4	$5,81 \pm 0,043^{DC1}$	$5,76 \pm 0,059^{CB1}$	$4,77 \pm 0,048^{FF1}$	$4,84 \pm 0,116^{DC1}$
0				
P3	$5,91 \pm 0,013^{CB1}$	$5,65 \pm 0,085^{DC1}$	$5,32 \pm 0,297^{DD1}$	$5,29 \pm 0,083^{BB1}$
4				
P5	$5,89 \pm 0,019^{CB1}$	$5,51 \pm 0,111^{ED1}$	$4,79 \pm 0,066^{FF1}$	$4,36 \pm 0,161^{DD2}$
0				

Valorile sunt prezentate ca medie \pm abatere standard. Influența modului de depozitare (neambalate/ambalate) a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența tratamentului la suprafața hârtiilor de ambalaj a fost evidențiată cu litere mari pe coloană. Influența perioadei de depozitare a fost evidențiată cu cifre pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică sau o literă mare pe coloană/o cifră pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%.

Din analiza rezultatelor obținute în urma numărării microorganismelor dezvoltate pe perioada depozitării se poate observa că numărul acestora a crescut în cazul ridichilor neambalate în timp ce în cazul ridichilor ambalate în hârtie a scăzut față de valoarea inițială. Astfel, în cazul ridichilor neambalate numărul de bacterii aerobe mezofile a crescut cu 7% după 7 zile de depozitare respectiv cu 15% după 14 zile de depozitare la 4°C. În cazul ridichilor ambalate în hârtie numărul acestora a înregistrat o scădere după ambele perioade de depozitare. Cele mai bune rezultate au fost obținute de hârtia codificată P50, scăderea numărului de bacterii datorându-se proprietăților antibacteriene dovedite ale acesteia.

9.3. Testarea capacității de protecție a produselor alimentare lactate

Dintre produsele alimentare lactate, pentru acest studiu experimental, a fost selectată o varietate comercială de unt de masă tartinabil, obținut din lapte de vacă, cu conținut de grăsimi 65% din care acizi grași saturați 36%. În forma comercializată în prezent acesta este ambalat în hârtie rezistentă la grăsimi, cu gramajul de 70 g/m², laminată la interior cu un strat protector de polietilenă cu gramajul de 15 g/m².

Pierderea în greutate pe durata depozitării

Tabel 9.6. Variația pierderii în greutate a untului ambalat pe perioada depozitării

Cod probă	Perdere în greutate, [%] / Perioada de depozitare	
	7 zile	14 zile
C	1,47±0,12 ^{b2}	1,79±0,15 ^e
P0	1,66±0,18 ^{BA2}	2,53±0,24 ^{BA1}
P1	1,45±0,20 ^{BB2}	2,23±0,22 ^{CC1}
P27	1,48±0,21 ^{BB2}	2,23±0,31 ^{CC1}
P28	1,13±0,23 ^{DD2}	1,94±0,15 ^{DD1}
P40	1,18±0,19 ^{DD2}	2,36±0,14 ^{BB1}
P34	1,30±0,15 ^{CC2}	2,22±0,26 ^{CC1}
P50	1,29±0,18 ^{CC2}	2,06±0,23 ^{DD1}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența ambalajului (comercial/testat) a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența tratamentului la suprafața hârtiilor de ambalaj a fost evidențiată cu litere mari pe coloană. Influența perioadei de depozitare a fost evidențiată cu cifre pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică sau o literă mare pe coloană/o cifră pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

Pierderea de greutate pe durata depozitării de datorează evaporării apei dar și difuziunii apei sau a grăsimilor conținute prin ambalaj și este în strânsă corelație cu conținutul de umiditate al untului. În condițiile analizate, pierderile în greutate au înregistrat valori scăzute, atât pentru probele de unt ambalate în ambalajul comercial cât și pentru cele ambalate în hârtiile selectate. Cele mai scăzute valori ale pierderii în greutate au fost înregistrate pentru proba de hârtie codificată P28. Aceste rezultate sunt corelate cu valorile foarte bune ale proprietăților de barieră la gaze, la apă, uleiuri și grăsimi ale probei de hârtie P28.

Conținutul de umiditate pe durata depozitării

Tabel 9.7. Variația conținutului de umiditate a untului ambalat pe perioada depozitării

Cod probă	Umiditate, [%] / Perioada de depozitare	
	7 zile	14 zile
C	35,05±0,27 ^{a1}	34,89±0,33 ^{a1}
P0	33,50±0,39 ^{CB1}	32,74±0,22 ^{CB2}
P1	33,45±0,24 ^{CB1}	33,04±0,18 ^{BA2}
P27	32,19±0,16 ^{ED1}	31,83±0,20 ^{ED2}
P28	33,15±0,33 ^{DC2}	33,07±0,25 ^{BA1}
P40	33,70±0,14 ^{BA1}	31,78±0,24 ^{ED1}
P34	33,45±0,19 ^{CB1}	32,36±0,27 ^{DC2}
P50	32,97±0,34 ^{DC1}	32,79±0,16 ^{CB1}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența ambalajului (comercial/testat) a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența tratamentului la suprafața hârtiilor de ambalaj a fost evidențiată cu litere mari pe coloană. Influența perioadei de depozitare a fost evidențiată cu cifre pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică sau o literă mare pe coloană/o cifră pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

Valoarea medie a conținutului inițial de umiditate a untului ambalat în ambalajul comercial a fost 35,37±0,27%. Umiditatea untului ambalat în ambalajul comercial s-a menținut la același nivel pe întreaga perioadă de depozitare în timp ce umiditatea untului ambalat în hârtiile selectate a scăzut cu 6-7% după 7 zile de depozitare, respectiv cu 7-10% după 14 zile de depozitare. Untul ambalat în probele de hârtie codificate P28 și P50 și-a menținut umiditatea la același nivel pe perioada depozitării, valorile fiind similare după 7 zile și 14 zile.

Analiza senzorială

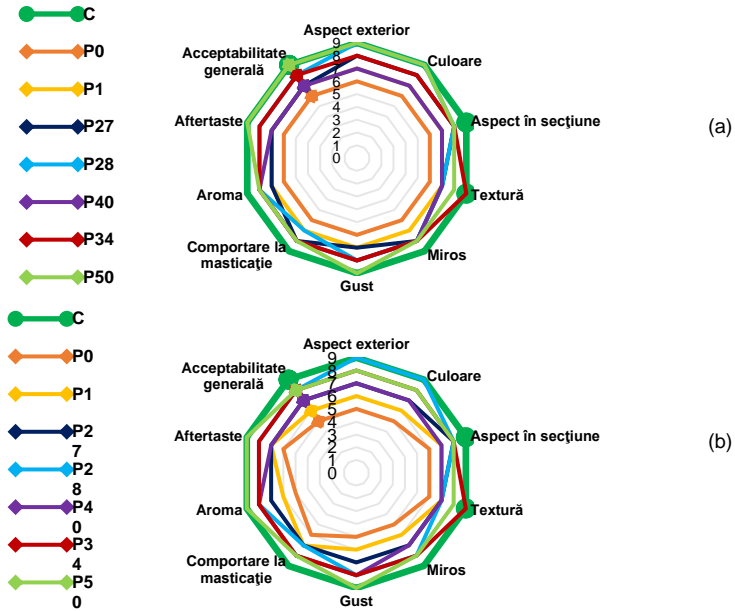


Figura 9.6. Diagrama comparativă a atributelor senzoriale specifice untului ambalat după depozitare la temperatura de 4°C: (a) timp de 7 zile, (b) timp de 14 zile

Analiza senzorială a untului ambalat în ambalajul comercial și în hârtiile selectate a indicat menținerea atributelor senzoriale la nivel foarte ridicat în cazul depozitării în ambalajul original pentru ambele perioade de depozitare. Dintre hârtiile selectate pentru testare degustătorii au apreciat la nivel ridicat probele de unt ambalate în hârtiile codificate P28, P34 și P50, la nivel mediu probele de unt ambalate în hârtiile codificate P27 și P40 și la un nivel acceptabil cele ambalate în P1 și P0, cea mai apreciată variantă de ambalare pentru ambele perioade de depozitare a fost proba de hârtie codificată P50.

Evaluarea microbiologică

Înainte de depozitare încărcătura microbiologică inițială cu bacterii mezofile aerobe a untului a fost $5,02 \pm 0,021$ [$\log(\text{ufc/g})$] iar cea cu drojzii și mucegaiuri a fost $4,65 \pm 0,120$ [$\log(\text{ufc/g})$].

Tabel 9.8. Număr de microorganisme per gram probă de unt dezvoltate pe perioada depozitării la 4 °C

Cod probă	Bacterii aerobe mezofile, [log(ufc/g)]		Drojzii și mucegaiuri, [log(ufc/g)]	
	Perioada de depozitare			
	7 zile	14 zile	7 zile	14 zile
C	$5,07 \pm 0,021^{a1}$	$5,20 \pm 0,113^{a1}$	$4,98 \pm 0,041^{a1}$	$5,37 \pm 0,092^{a1}$
P0	$4,29 \pm 0,157^{bA1}$	$4,02 \pm 0,025^{bA}$	$3,16 \pm 0,141^{E2}$	$4,37 \pm 0,074^{bA1}$
P1	$4,09 \pm 0,042^{cB1}$	$3,42 \pm 0,024^{cC}$	$3,29 \pm 0,111^{eD2}$	$3,38 \pm 0,026^{eE1}$
P27	$3,21 \pm 0,104^{eE1}$	$3,17 \pm 0,011^{gF}$	$4,01 \pm 0,051^{bA1}$	$3,73 \pm 0,122^{dC2}$
P28	$3,32 \pm 0,093^{eD1}$	$3,21 \pm 0,017^{E}$	$3,49 \pm 0,096^{dC1}$	$3,53 \pm 0,131^{eD1}$
P40	$3,05 \pm 0,025^{gF2}$	$3,29 \pm 0,035^{eD}$	$4,05 \pm 0,077^{bA2}$	$4,27 \pm 0,059^{cB1}$
P34	$3,41 \pm 0,042^{dC1}$	$3,34 \pm 0,013^{eD}$	$3,12 \pm 0,014^{E2}$	$3,06 \pm 0,077^{gF2}$
P50	$3,91 \pm 0,073^{cB1}$	$3,64 \pm 0,013^{cB}$	$3,68 \pm 0,133^{cB1}$	$3,53 \pm 0,126^{dD2}$

Valorile sunt prezentate ca medie \pm abatere standard. Influența ambalajului (comercial/testat) a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența tratamentului la suprafața hârtiilor de ambalaj a fost evidențiată cu litere mari pe coloană. Influența perioadei de depozitare a fost evidențiată cu cifre pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică sau o literă mare pe coloană/o cifră pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

Pentru probele de unt ambalate în hârtiile testate se observă o scădere a numărului de bacterii cu 10% în cazul utilizării hârtiei neacoperite (hârtie de ambalaj de uz general) și cu 20% în cazul utilizării hârtiei acoperite cu xilan nativ. Pentru hârtiile acoperite cu amestecuri compozite pe baza de derivați de xilan scăderea a fost de 25-40%, cea mai mică valoare fiind obținută în cazul hârtiei codificată P40 care are în compoziție xilan acetilat și 20% ZnO. După 14 zile numărul de bacterii dezvoltate în probele de unt ambalate în hârtii acoperite a fost mai mic decât cel al probelor ambalate în ambalajul comercial. În ceea ce privește dezvoltarea drojdiilor și mucegaiurilor se poate observa o evoluție similară a numărului de colonii dezvoltate, o creștere în cazul ambalării în ambalajul comercial și o scădere cu 13-23% în cazul ambalării în hârtii acoperite cu amestecuri pe bază de xilan după primele 7 zile. După 14 zile de depozitare numărul drojdiilor și mucegaiurilor a crescut ușor dar s-a situat sub numărul celor dezvoltate în cazul utilizării ambalajului comercial. Cea mai scăzută rată dezvoltare a drojdiilor și mucegaiurilor s-a observat în cazul ambalării untului în proba de hârtie codificată P34 care a demonstrat o bună capacitate antifungică.

9.4. Testarea capacității de protecție a produselor alimentare cu conținut ridicat de uleiuri și grăsimi

Dintre alimentele grase, pentru acest studiu experimental, a fost selectată o varietate comercială de preparat utilizat în mod frecvent ca și condiment de bază pentru mâncăruri, obținut din concentrat de legume deshidratate cu gust de pui, având un conținut de grăsimi indicat de producător de 23%, din care 16% grăsimi saturate.

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

Acesta este comercializat în prezent sub forma unor cuburi de mici dimensiuni, cu greutatea de cca. 10 g, ambalate individual într-un material stratificat pe bază de polietilenă metalizată cu aluminiu, cu gramajul de 35 g/m².

Pierderea în greutate pe durata depozitării

Tabel 9.9. Variația pierderii în greutate a concentratului de legume cu gust de pui ambalat pe perioada depozitării

Cod probă	Perdere în greutate, [%] / Perioada de depozitare	
	7 zile	14 zile
C	0,02±0,002 ^{b2}	0,04±0,003 ^{a1}
P0	1,25±0,032 ^{ba2}	1,34±0,021 ^{aa1}
P1	0,99±0,014 ^{bb2}	1,09±0,014 ^{bb1}
P27	0,74±0,021 ^{be2}	0,79±0,030 ^{bd1}
P28	0,68±0,017 ^{bf1}	0,71±0,024 ^{ee1}
P40	0,93±0,035 ^{cc2}	1,09±0,028 ^{bb1}
P34	0,87±0,026 ^{dd1}	0,89±0,022 ^{cc1}
P50	0,59±0,014 ^{gg2}	0,65±0,020 ^{ff1}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența ambalajului (comercial/testat) a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența tratamentului la suprafața hârtiilor de ambalaj a fost evidențiată cu litere mari pe coloană. Influența perioadei de depozitare a fost evidențiată cu cifre pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică sau o literă mare pe coloană/o cifră pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

Conținutul de umiditate pe durata depozitării

Tabel 9.10. Variația conținutului de umiditate a concentratului de legume cu gust de pui ambalat pe perioada depozitării

Cod probă	Umiditate, [%] / Perioada de depozitare	
	7 zile	14 zile
C	3,47±0,06 ^{a1}	3,45±0,03 ^{a1}
P0	2,19±0,06 ^{ie1}	2,15±0,03 ^{ed1}
P1	2,47±0,06 ^{ad2}	2,79±0,03 ^{dc1}
P27	3,15±0,06 ^{cb1}	3,03±0,03 ^{cb1}
P28	3,22±0,06 ^{cb1}	3,15±0,03 ^{cb1}
P40	2,86±0,06 ^{dc1}	2,79±0,03 ^{dc1}
P34	3,19±0,06 ^{cb1}	3,05±0,03 ^{cb1}
P50	3,28±0,06 ^{ba1}	3,26±0,03 ^{ba1}

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența ambalajului (comercial/testat) a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența tratamentului la suprafața hârtiilor de ambalaj a fost evidențiată cu litere mari pe coloană. Influența perioadei de depozitare a fost evidențiată cu cifre pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică sau o literă mare pe coloană/o cifră pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

Concentratul de legume deshidratate cu gust de pui este un produs dens, compact, cu umiditate scăzută. Valoarea medie a conținutului inițial de umiditate al concentratului de legume cu gust de pui, ambalat în ambalajul comercial a fost 3,50±0,01%. Pierderea de greutate pe perioada depozitării se poate datora evaporării apei dar, în condițiile depozitării la temperatura de 40C și unui conținut redus de apă la momentul ambalării, valorile determinate au fost foarte mici în cazul ambalării în hârtiile selectate pentru testare și neglijabile în cazul ambalării în ambalajul original. Cuburile de concentrat de legume ambalate în proba de hârtie codificată P50 și-au menținut umiditatea la valori apropiate de cele inițiale, acestea prezentând și cea mai redusă pierdere de masă.

Analiza senzorială

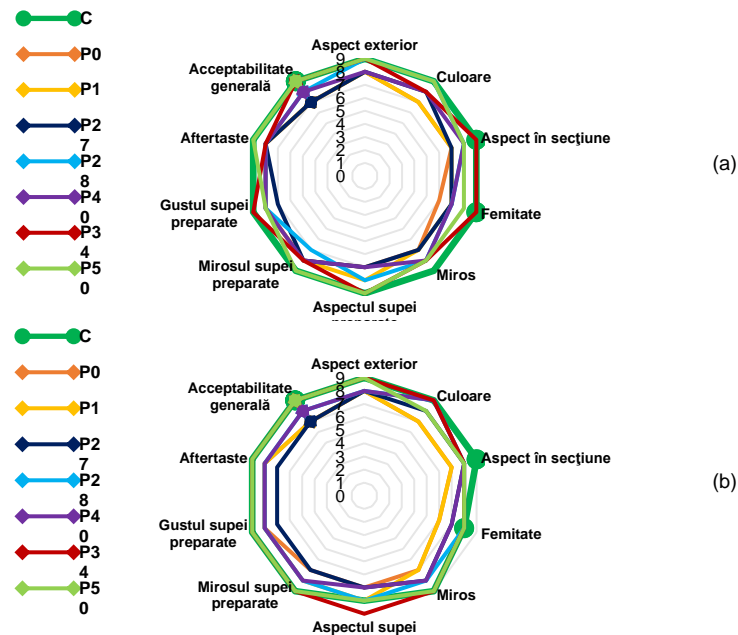


Figura 9.9. Diagrama comparativă a atributelor senzoriale specifice concentratului de legume deshidratate cu gust de pui după depozitare la temperatura de 4°C: (a) timp de 7 zile, (b) timp de 14 zile

Analiza senzorială a concentratului de legume cu gust de pui ambalat în ambalajul comercial și în hârtiile selectate a indicat menținerea atributelor senzoriale la nivel foarte ridicat în cazul depozitării în ambalajul original pentru ambele perioade de depozitare. Cele mai apreciate variante de ambalare pentru ambele perioade de depozitare au fost cele corespunzătoare probelor de hârtie codificate P34 și P50.

Evaluarea microbiologică

Înainte de depozitare încărcătura microbiologică inițială cu bacterii mezofile aerobe a concentratului de legume deshidratate cu gust de pui a fost $3,43 \pm 0,160$ [$\log(\text{ufc/g})$]. Pe aceste produse alimentare nu s-au dezvoltat drojzii și mucegaiuri. Prin ambalarea cuburilor de concentrat de legume cu gust de pui în hârtiile de ambalaj selectate, dezvoltarea culturilor de bacterii aerobe mezofile a fost mai redusă în comparație cu ale celor ambalate în ambalajul comercial. Aceste rezultate pot fi corelate cu activitatea antibacteriană a probelor de hârtie și cu conținutul mai scăzut de umiditate al cuburilor ambalate în hârtie, dezvoltarea bacteriană fiind favorizată de o

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

umiditate crescută. Cele mai bune rezultate, menținute la același nivel după ambele perioade de depozitare, au fost obținute prin utilizarea probei de hârtie codificată P50. În ceea ce privește dezvoltarea drojdiilor și mucegaiuri se constată absența totală a acestora în toate etapele de evaluare și pentru toate soluțiile de ambalare testate. Aceasta s-ar putea datora umidității scăzute, conținutului ridicat de sare și prezenței aditivilor alimentari în compoziția concentratului de legume cu aromă de pui.

Tabel 9.11. Număr de microorganisme per gram probă de concentrat de legume cu gust de pui dezvoltate pe perioada depozitării la 4 °C

Cod probă	Bacterii aerobe mezofile, [log(ufc/g)]		Drojii și mucegaiuri, [log(ufc/g)]	
	Perioada de depozitare			
	7 zile	14 zile	7 zile	14 zile
C	3,50 ± 0,230 ^{a2}	3,80 ± 0,180 ^{a1}	0,00	0,00
P0	2,94 ± 0,029 ^{cb1}	2,97 ± 0,009 ^{ba1}	0,00	0,00
P1	3,01 ± 0,025 ^{ba1}	2,78 ± 0,072 ^{cb2}	0,00	0,00
P27	2,93 ± 0,028 ^{cb1}	2,83 ± 0,038 ^{cb2}	0,00	0,00
P28	2,91 ± 0,088 ^{cb1}	2,61 ± 0,033 ^{cc2}	0,00	0,00
P40	2,53 ± 0,151 ^{IE2}	2,75 ± 0,037 ^{ccB1}	0,00	0,00
P34	2,81 ± 0,039 ^{dc1}	2,77 ± 0,039 ^{db1}	0,00	0,00
P50	2,63 ± 0,111 ^{ed1}	2,58 ± 0,062 ^{dd1}	0,00	0,00

Valorile sunt prezentate ca medie ± abatere standard. Influența modului de depozitare (neambalate/ambalate) a fost evidențiată cu litere mici pe coloană. Influența tratamentului la suprafața hârtiilor de ambalaj a fost evidențiată cu litere mari pe coloană. Influența perioadei de depozitare a fost evidențiată cu cifre pe linie. Valorile care nu au în comun o literă mică sau o literă mare pe coloană/o cifră pe linie sunt semnificativ diferite ($p < 0,05$) pe baza metodei Tukey și a gradului de încredere de 95%

9.5. Concluzii parțiale

Rezultatele obținute în cadrul acestei etape a programului experimental au permis elaborarea următoarelor concluzii parțiale:

- selectarea compoziției formulei de acoperire optime pentru hârtia de ambalaj alimentar, care să asigure menținerea calității și siguranței alimentului ambalat, depinde atât de caracteristicile alimentului cât și de caracteristicile hârtiei de ambalaj utilizată (proprietăți de barieră, antimicrobiene; cele mai bune rezultate au fost obținute prin utilizarea probei de hârtie codificată P50;
- ridichile, produse cu conținut ridicat de apă, și-au menținut caracteristicile calitative la nivel ridicat în forma ambalată, pe durata depozitării la temperatură scăzută până la 14 zile, comparativ cu cele depozitate neambalate;
- untul și concentratul de legume deshidratate cu gust de pui, produse alimentare cu conținut ridicat de uleiuri și grăsimi, ambalate în hârtiile acoperite cu amestecuri biopolimerice pe bază de xilan nu au suferit modificări substanțiale ale parametrilor calitativi analizați în comparație cu varianta comercială de ambalare utilizată în prezent;
- hârtiile de ambalaj acoperite cu amestecuri compozite pe bază de hemiceluloză xilan au un potențial ridicat de utilizare la ambalarea diferitelor categorii de produse agro-alimentare, de substituire a unor ambalaje cu conținut de materiale plastice și metalice utilizate în prezent.

CAPITOLUL 10. CONCLUZII FINALE

Tranziția către o economie circulară reprezintă o provocare la nivel internațional care include toate domeniile de activitate. Industria alimentară este cu siguranță una dintre cele mai importante industrii în condițiile creșterii continue a populației globale astfel că, prin amploarea sa și prin cantitatea mare de ambalaje necesare, manifestă o influență semnificativă în procesul de evaluare a impactului asupra mediului înconjurător. În strânsă legătură cu industria alimentară, industria ambalajelor are printre obiectivele sale importante, alături de menținerea calității și siguranței alimentelor, identificarea unor noi materiale pentru ambalarea produselor alimentare, care să fie obținute din materii prime accesibile, provenite din surse regenerabile, care pot înlocui materiile prime de sinteză, cum ar fi polimerii sintetici utilizați în prezent. În plus, noile materiale de ambalare trebuie să fie reciclabile și biodegradabile, asigurând în același timp sănătatea oamenilor și protecția mediului înconjurător. Biopolimerii obținuți din surse regenerabile se remarcă ca opțiuni importante pentru industria ambalajelor alimentare, caracteristice lor respectând condițiile impuse unor ambalaje durabile.

În acest context, s-a vizat valorificarea unor sub-produse industriale și a unor reziduuri agricole, cu conținut ridicat de polizaharide, prin utilizarea acestora în obținerea de filme alimentare sau în straturi de acoperire ale hârtiilor de ambalaj alimentar. Prin urmare, studiile din teza de doctorat, intitulată „*Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare*” au urmărit evaluarea potențialului de utilizare a hemicelulozelor tip xilan la obținerea unor ambalaje alimentare care să asigure: menținerea calității alimentelor ambalate, creșterea duratei de depozitare în condiții de siguranță alimentară, sănătatea oamenilor și protejarea mediului înconjurător. Toate obiectivele stabilite inițial au fost realizate, rezultatele obținute fiind prezentate în capitolele 4, 5, 6, 7, 8 și 9 din teză și sumarizate prin partea de concluzii parțiale de la finalul fiecărui capitol precum și în concluziile generale formulate în acest capitol, după cum urmează:

- Dintre biopolimerii disponibili din abundență în natură au fost selectate pentru studiu hemicelulozele, polizaharide insuficient valorificate sau utilizate în industria ambalajelor alimentare. Au fost testate și caracterizate două tipuri de hemiceluloze tip xilan, obținute din surse vegetale regenerabile, din lemn de fag și stiuleți de porumb; rezultatele obținute au confirmat că diversitatea structurală, complexitatea, proprietățile fizico-chimice ale hemicelulozelor de tip xilan sunt direct influențate de sursa vegetală de obținere. Astfel, doar xilanul din lemn de fag a dovedit capacitate de formare film din soluții apoase, la toate concentrațiile analizate, rezultatele evaluării filmelor de xilan din lemn de fag indicând că proprietățile acestora sunt direct influențate de concentrația soluțiilor filmogene utilizate.
- Rezultatele testării hemicelulozei xilan sub formă de filme alimentare utilizate pentru tratarea ridichilor de lună proaspete precum și sub forma straturilor de acoperire a hârtiilor de ambalaj au indicat o concentrație optimă de 2,5% xilan utilizat sub formă de dispersie apoasă.

- Rezultatele testării proprietăților de rezistență mecanică și de barieră ale hârtiilor acoperite cu xilan nativ au confirmat îmbunătățirea acestora în comparație cu cele ale hârtiei suport (neacoperite) dar sensibilitatea ridicată la umiditate, datorată caracterului hidrofil al hemicelulozelor, limitează utilizarea xilanului în formă nativă la obținerea ambalajelor pentru produse alimentare.
- Pentru reducerea caracterului hidrofil al xilanului nativ au fost selectate și testate două metode de modificare chimică bazate pe reacții de esterificare: reacția de acetilare cu alchil dimer cetene (AKD) și reacția de acetilare cu anhidridă acetică prin care s-au obținut doi derivați chimici ai xilanului din lemn de fag. Modificările structurale ale xilanului au fost confirmate prin diferite tehnici experimentale (SEM, FT-IR, ¹H-RMN, TGA). Derivații de xilan obținuți au fost utilizați pentru obținerea unor straturi de acoperire a hârtiilor de ambalaj sub forma unor dispersii apoase diluate, cu concentrații de 2,5%, aplicate la suprafața hârtiei suport într-un singur strat sau multistrat.
- Rezultatele testării proprietăților structurale și funcționale (de rezistență mecanică, de barieră la apă, gaze și grăsimi) ale hârtiilor de ambalaj acoperite cu cele două tipuri de xilan esterificat au confirmat faptul că prin utilizarea xilanului modificat chimic în formulele de acoperire aceste proprietăți se pot îmbunătăți. Creșterea gradului de hidrofobizare a xilanului prin reacții de acetilare a fost pusă în evidență de creșterea valorilor unghiului de contact cu apa pentru hârtiile acoperite cu derivați de xilan, comparativ cu cele ale hârtiei suport sau a celei acoperite cu xilan nativ, unghiul de contact al acestor hârtii, încadrându-se în jurul valorii de 90°.
- Rezultatele testării hârtiilor acoperite cu cei doi derivați de xilan au indicat obținerea unor performanțe relativ similare în ceea ce privește proprietățile de rezistență mecanică și de barieră la apă, utilizarea xilanului hidrofobizat cu 2,5% AKD dovedind un efect mai bun asupra proprietăților de barieră la gaze, uleiuri și grăsimi.
- Rezultatele testelor de barieră la uleiuri și grăsimi au confirmat îmbunătățirea semnificativă a acestora, valorile testului KIT fiind comparabile cu cele ale hârtiilor utilizate în prezent ca ambalaje alimentare rezistente la uleiuri și grăsimi dar care sunt acoperite cu polimeri sintetici sau compuși fluorochimici.
- În scopul îmbunătățirii performanțelor necesare pentru obținerea de ambalaje alimentare cu proprietăți adecvate au fost obținute amestecuri biopolimerice ale xilanului nativ și derivaților de xilan cu alți doi biopolimeri (celuloză nanocristalină și chitosan) și amestecuri compozite cu compuși chimici cu proprietăți active recunoscute (ZnO și CuO sub formă de nanoparticule și ulei esențial de *Lophanthus*), cu diferite proporții ale componentelor, în scopul identificării formulelor optime de acoperire care să asigure îndeplinirea cerințelor speciale impuse ambalajelor alimentare.
- Amestecurile biopolimerice cu compoziții diferite au fost utilizate ca formule de acoperire la suprafața hârtiei suport, aplicate într-un singur strat sau dublu strat, iar hârtiile acoperite au fost testate din punct de vedere al proprietăților de rezistență mecanică, de barieră (la gaze, la apă, la uleiuri și grăsimi).

- Utilizarea celulozei nanocristaline în amestecurile biopolimerice a contribuit la îmbunătățirea rezistențelor mecanice în stare uscată și mai puțin la îmbunătățirea proprietăților de barieră în timp ce utilizarea chitosanului a contribuit atât la îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică cât și a celor de barieră, ele mai bune rezultate obținându-se pentru amestecurile compozite xilan acetilat-chitosan, valorile unghiurilor de contact fiind mai mari de 90°, ceea ce indică obținerea unor suprafețe hidrofobe.
- Utilizarea adaosurilor de 10-20% nanoparticule de ZnO și CuO în amestecurile compozite a contribuit la îmbunătățirea proprietăților de rezistență mecanică și a celor de barieră la uleiuri și grăsimi. Utilizarea unui adaos de 10% ulei esențial de *Lophanthus* în amestecurile compozite a contribuit la îmbunătățirea proprietăților de barieră la gaze, respectiv uleiuri și grăsimi. Aplicarea straturilor de acoperire compozite în sistem multistrat (dublu-strat) a contribuit la obținerea unor proprietăți barieră îmbunătățite pentru același gramaj al stratului de acoperire (4,5-5 g/m²) comparativ cu aplicarea într-un singur strat.
- Hârtiile acoperite cu amestecurile biopolimerice au fost testate pentru evaluarea capacității antimicrobiene (antibacteriană și antifungică) și antioxidante, a comportamentului în simulanți alimentari și a migrării totale de componenți, rezultatele fiind comparate cu cerințele impuse ambalajelor care intră în contact direct cu alimentele. Rezultatele obținute au confirmat că prin utilizarea amestecurilor biopolimerice pe bază de hemiceluloză tip xilan ca straturi de acoperire, capacitatea antibacteriană a hârtiilor acoperite s-a îmbunătățit semnificativ comparativ cu hârtia suport.
- Formulele de acoperire care au în compoziție derivați de xilan, chitosan și concentrații ridicate de nanoparticule de ZnO și CuO (20%) au prezentat cea mai bună activitate antibacteriană împotriva bacteriei Gram-pozitivă *Bacillus subtilis*, uleiul esențial de *Lophanthus* având un efect inhibitor moderat. Formulele de acoperire omogene pe bază de xilan acetilat și chitosan, aplicate în dublu-strat, au avut efect de inhibiție totală împotriva bacteriei patogene Gram-pozitivă *Staphylococcus aureus*, atât după 24 ore cât și după 48 ore. Formulele de acoperire compozite pe bază de amestecuri de xilan nativ/derivați, chitosan și ZnO (20%) au avut efect antibacterian puternic împotriva bacteriilor patogene Gram-negative *Salmonella* sp. și *Escherichia coli* în primele 24 ore, efectul antibacterian reducându-se după 72 ore, dar prin aplicarea formulelor de acoperire în dublu-strat (xilan acetilat în stratul de bază și chitosan în stratul superior) s-a obținut inhibiția totală după 24 ore, efect care s-a menținut și după 72 ore. Formulele de acoperire pe bază de amestecuri de derivați de xilan și chitosan au prezentat efect antifungic ridicat împotriva mucegaiurilor *Aspergillus niger* și *Penicillium* sp., efect menținut 14-21 zile. Utilizarea celulozei nanocristaline în formulele de acoperire a avut un efect antifungic slab, menținut doar în primele 3 zile. Compușii cu proprietăți active nu au avut nici un efect de inhibiție împotriva mucegaiului *Aspergillus niger* dar uleiul esențial de *Lophanthus* a avut efectul inhibitor cel mai bun împotriva mucegaiului *Penicillium* sp., efect menținut până la 21 zile. Utilizarea nanoparticulelor de ZnO și CuO a avut un efect antifungic moderat, efect menținut doar în primele 3 zile.

- Rezultatele testării capacității antioxidante a hârtiilor acoperite au indicat obținerea unui grad ridicat de inhibiție a radicalilor liberi DPPH prin utilizarea în formulele de acoperire a uleiului esențial de *Lophanthus* (10%), urmat de CuO (20%) respectiv ZnO (20%), confirmând faptul că activitatea antioxidantă a formulelor de acoperire cu conținut de compuși cu proprietăți active este influențată direct de natura chimică și de concentrația substanței active utilizate.
- Rezultatele testelor de evaluare a comportamentului filmelor biopolimerice în simulanți alimentari au confirmat îmbunătățirea rezistenței la acțiunea apei sau soluțiilor apoase diluate pentru derivații de xilan și pentru amestecurile acestora cu chitosan, prezența celulozei nanocristaline în amestecuri având efect negativ la testarea în simulanții alimentari A și B (cu conținut ridicat de apă) datorită caracterului său puternic hidrofili. Filmele obținute din amestecuri de xilan/derivați cu chitosan au dovedit o solubilitate mult mai scăzută în toți simulanții. Rezultatele obținute arată că toate filmele testate sunt cel mai puțin solubile în simulantul D2 ceea ce indică potențialul lor de utilizare la obținerea ambalajelor pentru alimentele cu conținut ridicat de uleiuri și grăsimi.
- Rezultatele testelor de migrare globală de componenți în izooctan din hârtiile acoperite cu amestecuri biopolimerice compozite au indicat valori situate mult sub valoarea limită (10 mg/dm²) impusă de Regulamentul UE nr.10/2011, rezultatele fiind în corelație cu rezultatele evaluării compartimentului filmelor biopolimerice testate în simulantul alimentar D2, ceea ce a reconfirmat potențialul de utilizare la obținerea ambalajelor care intră în contact cu alimente grase, în condiții de siguranță alimentară.
- Rezultatele testelor efectuate pentru evaluarea biodegradabilității în sol a hârtiilor acoperite cu amestecuri biopolimerice au confirmat un nivel ridicat al capacității lor de biodegradare. După 28 și 42 de zile de degradare în sol toate probele de hârtie acoperite cu xilan, derivați de xilan, chitosan, celuloză nanocristalină și amestecurile acestora au demonstrat o capacitate ridicată de biodegradare (70-80% pierdere de masă și 14-16 mg CO₂ degajat). Utilizarea chitosanului în combinație cu xilanul acetilat în compoziția straturilor de acoperire a avut ca efect reducerea cristalinității straturilor subțiri și a facilitat procesul de biodegradare după primele zile de îngropare în sol. Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru proba de hârtie acoperită cu două straturi succesive eterogene, în a căror compoziție factorul comun este xilanul acetilat, alături de chitosan și ZnO (75-92% pierdere de masă și 16 -19 mg CO₂ degajat), încadrându-se în standardul european care stabilește ca minimum 90% din materialul original să fie convertit prin procese biologice în CO₂, apă și minerale în decurs de 6 luni. Influența pozitivă a compoziției straturilor de acoperire ale probelor de hârtie îngropate asupra mediului înconjurător a fost confirmată prin creșterea numărului de microorganisme prezente în sol după biodegradarea lor. Prezența în număr ridicat a fungilor din specia *Aspergillus fumigatus*, alături de alte specii de microorganisme, susține biodegradabilitatea straturilor de acoperire pe bază de hemiceluloză xilan utilizate la obținerea ambalajelor alimentare și evidențiază avantajele utilizării materialelor de ambalare obținute din resurse regenerabile care, la sfârșitul ciclului de viață, pot fi reciclate sau biodegradate fără a lăsa

contaminanți sau reziduuri toxice în mediul înconjurător.

- Rezultatele testelor efectuate la contactul direct al hârtiilor acoperite cu alimentele, obținute în urma evaluării modificărilor fizico-chimice, senzoriale și microbiologice ale alimentelor ambalate după depozitarea timp de 14 zile în condiții controlate, au confirmat potențialul de utilizare a acestora ca ambalaje alimentare, respectând condițiile de menținere acalității și siguranței alimentelor ambalate. De asemenea, rezultatele obținute pentru ambalarea diferitelor categorii de alimente (cu conținut ridicat de apă sau conținut ridicat de uleiuri și grăsimi) au fost în strânsă corelație cu rezultatele testării proprietăților specifice de barieră, activității antioxidante, comportamentului în simulanții alimentari ale hârtiilor utilizate evidențiind importanța alegerii materialului optim de ambalare în funcție de caracteristicile alimentului pentru a putea fi asigurate calitatea și siguranța acestuia.
- Hârtiile de ambalaj acoperite cu amestecuri compozite pe bază de hemiceluloză xilan au dovedit un potențial ridicat de utilizare ca materiale sustenabile pentru ambalarea diferitelor categorii de produse agro-alimentare, prin substituirea ambalajelor utilizate în prezent ce au în compoziție materiale plastice și/sau metalice, foarte greu biodegradabile sau care nu pot fi biodegradate, lăsând în urma lor contaminanți toxici pentru sănătatea oamenilor și a mediului înconjurător.

CAPITOLUL 11. Contribuții originale și perspective de continuare a studiilor

Teza de doctorat, intitulată „*Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare*” constituie o cercetare originală, care vizează obținerea și testarea unor noi ambalaje alimentare, cu proprietăți adecvate pentru menținerea calității și siguranței alimentelor fără să afecteze sănătatea oamenilor și mediul înconjurător, pornind de la utilizarea unor materii prime obținute din resurse vegetale regenerabile.

Teza de doctorat aduce contribuții originale la dezvoltarea de noi aplicații ale hemicelulozelor care reprezintă o sursă de biopolimeri insuficient utilizați în industrie, prin elaborarea în premieră a unui studiu complex și detaliat care evaluează potențialul acestora la obținerea ambalajelor pentru produse alimentare și care vizează:

- ✓ selectarea și caracterizarea hemicelulozelor de tip xilan obținute din surse vegetale diferite pentru evaluarea potențialului de utilizare la obținerea ambalajelor alimentare;
- ✓ obținerea în laborator a derivaților de xilan prin două tipuri de reacții de esterificare;
- ✓ utilizarea hemicelulozelor de tip xilan sub formă nativă și a derivaților săi pentru obținerea ambalajelor alimentare sub formă de filme sau straturi de acoperire (omogene și compozite) ale hârtiilor de ambalaj alimentar;

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

- ✓ utilizarea alchil dimer cetanelor (AKD), aditivi utilizați în mod frecvent în procesele industriale de fabricație a hârtiei, pentru hidrofobizarea xilanului nativ prin reacții de esterificare;
- ✓ conceperea și testarea pentru prima dată a amestecurilor de xilan nativ și derivați de xilan cu celuloză nanocristalină, chitosan, nanoparticule de ZnO și CuO, ulei esențial de *Lophanthus* ca straturi de acoperire ale hârtiei de ambalaj alimentar și testarea proprietăților funcționale ale acestora din perspectiva ambalajelor alimentare;
- ✓ evaluarea conformării hârtiilor acoperite cu amestecurile biopolimerice pe bază de hemiceluloză de tip xilan cu cerințele impuse ambalajelor care vin în contact cu direct cu alimentele prin testarea prin testare *in vitro* (cu ajutorul simulanților alimentari) și *in situ* (contact direct cu diferite tipuri de alimente);
- ✓ utilizarea apei ca mediu de dispersie pentru obținerea amestecurilor biopolimerice utilizate ca straturi de acoperire reprezintă o soluție tehnică facilă, economică și ecologică de obținere a hârtiilor acoperite la suprafață, cu un impact minim asupra sănătății oamenilor și a mediului înconjurător ;
- ✓ testarea biodegradabilității hârtiilor acoperite cu amestecuri biopolimerice pe bază de xilan și a impactului biodegradării acestora asupra mediului înconjurător.

Rezultatele obținute se pot constitui într-o bază solidă pentru continuarea studiilor de cercetare pentru obținerea de noi materiale de ambalare, ecologice, prin substituirea polimerilor sintetici cu biopolimeri obținuți din resurse regenerabile. În ceea ce privește **perspectivele de continuare a studiilor de cercetare** a potențialului de utilizare a hemicelulozei de tip xilan pentru obținerea ambalajelor alimentare, se prevăd următoarele:

- utilizarea microîncapsulării compușilor cu proprietăți antioxidante în matricea hemicelulozică în scopul asigurării unui efect antioxidant de lungă durată care să protejeze alimentele ușor oxidabile;
- utilizarea de metode chimice ecologice (acetilare cu lichide ionice, tratamente enzimactice) pentru modificarea chimică a xilanului în scopul îmbunătățirii caracterului hidrofob;
- extinderea cercetărilor în vederea obținerii unor ambalaje din hârtie cu proprietăți de barieră adecvate la temperaturi ridicate.

CAPITOLUL 12. Valorificarea rezultatelor

Diseminarea rezultatelor cercetărilor realizate pe întreg parcursul studiilor doctorale s-a concretizat în publicarea de lucrări științifice și comunicări orale sau poster la conferințe naționale și internaționale, premii obținute, prezentate după cum urmează:

**I. Articole publicate în reviste de specialitate indexate ISI (WOS) în
perioada studiilor doctorale: (FI cumulată = 24,137)**

**Articole publicate în reviste de specialitate indexate ISI (WoS) din teza
de doctorat (FI cumulată = 19,137)**

1. Nechita, P.; **Roman, M.** *Review on Polysaccharides Used in Coatings for Food Packaging Papers*. *Coatings* 2020,10,566. (Q2)/ FI=2,330, WOS:000551727900001, DOI: 10.3390/COATINGS10060566, <https://www.mdpi.com/2079-6412/10/6/566>, (co-autor)
2. Nechita, P.; **Roman, M.**; Ciolacu, F. *Xylan Hemicellulose: A Renewable Material with Potential Properties for Food Packaging Applications*. *Sustainability* 2021,13,13504. (Q2) / FI=3,251, WOS:000737474700001, DOI: 10.3390/SU132413504, <https://www.mdpi.com/2071-1050/13/24/13504>, (co-autor)
3. Nechita, P.; **Roman, M.***; Cantaragiu Ceoromila, A.; Dediu Botezatu, A.V. *Improving Barrier Properties of Xylan-Coated Food Packaging Papers with Alkyl Ketene Dimer*. *Sustainability* 2022,14,16255. (Q2)/FI=3,889, WOS:000897124800001, DOI:10.3390/SU142316255, <https://www.mdpi.com/2071-1050/14/23/16255>, (autor corespondent)
4. Nechita, P.; **Roman, M.***; Năstac, S.M. *Green Approaches on Modification of Xylan Hemicellulose to Enhance the Functional Properties for Food Packaging Materials-A Review*. *Polymers* 2023,15,2088. (Q1)/FI=4,967, WOS:000987643000001, DOI: 10.3390/POLYM15092088, <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/9/2088>, (autor corespondent)
5. **Roman, M.**; Nechita, P.; Vasile, M.-A.; Cantaragiu Ceoromila, A.-M. *Barrier and Antimicrobial Properties of Coatings Based on Xylan Derivatives and Chitosan for Food Packaging Papers*. *Coatings* 2023,13,1761. (Q2)/FI=3,400, WOS:001094152100001, DOI:10.3390/COATINGS13101761, <https://www.mdpi.com/2079-6412/13/10/1761>, (prim autor)
6. **Roman, M.**; Nechita, P.; Vasile, M.-A.; Guiman, M.V. *Food Packaging Performance and Environmental Impact of Polysaccharide-Coated Papers*, *BioResources* 2024, 19 (4), 6994-7018, (Q2)/FI= 1,300, DOI:10.15376/biores.19.4.6994-7018, https://bioresources.cnr.ncsu.edu/wp-content/uploads/2024/08/BioRes_19_4_6994_Roman_Food_Packaging_Perf_orm_Envir_Polysacch_Coated_Paper_23762.pdf, (prim autor)

**Articole publicate în reviste de specialitate indexate ISI (WoS) din
domeniul conexe tezei de doctorat (FI cumulată = 5,000)**

1. Năstac, S.M.; Nechita, P.; Guiman, M. V.; **Roman, M.**; Roșca, I. C. *Applications of Xylan Derivatives to Improve the Functional Properties of Cellulose Foams for Noise Insulation*, *Polymers* 2023,15,4648. (Q1)/FI=5,000, WOS:001130749400001, DOI:0.3390/POLYM15244648, <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/24/4648>, (co-autor)

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)
Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de
hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

II. Articole publicate în reviste de specialitate indexate BDI:

1. **Mirela Roman**, Petronela Nechita, Cristian Silviu Simionescu. *Evaluation of barrier properties of food packaging papers coated with hemicellulose biopolymers*. Bul. Inst. Polit. Iași, Vol. 69 (73), Nr. 2, 2023, DOI: 10.5281/zenodo.8162840, BIP-CIC.69(73)(2)2023 (tuiasi.ro), http://www.bipcic.icpm.tuiasi.ro/2023_69_2.html, (prim autor)

III. Lucrări publicate în volume de conferințe (neindexate)

1. **Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, *The Food Packaging Performances of Papers Coated with Xylan hemicelluloses*, Proceedings, Conferința Internațională **Natural resources, green technology & sustainable development/4-GREEN2022**, SESSION B. Plant extracts-Value-added products, publicată de Faculty of Food and Biotechnology, University of Zagreb, Croația (ISSN : 2671-1303), pag. 24-29, <https://www.sumins.hr/green2022>

2. **Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, Alina Cantaragiu Ceoromila, Andreea Veronica (Dediu) Botezatu, *Functional coatings based on modified xylan hemicelluloses for food packaging papers*, Proceedings, Conferința Internațională **24th International Symposium in the fields of pulp, paper and graphics-CPA&G 2023**, publicată de Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Serbia, Center for Pulp, Paper, Packaging and Graphics, Serbia (ISBN : 978-86-7401-387-8), pag. 25-35, <https://cpag-tmfbg.rs/en/symposium/>

IV. Cereri de brevet

1. Petronela Nechita, **Mirela Iana-Roman**, Mihaela-Aida Vasile, Rodica-Mihaela Dinică, Silviu- Marian Năstac, Alina-Mihaela Ceoromila, Andreea-Veronica Botezatu, Cristian-Silviu Simionescu , Universitatea "Dunărea de Jos" Galați, *Amestec compozit pe bază de esteri de hemiceluloză, procedeu de obținere și de testare a proprietăților specifice ambalajelor pentru produse agro-alimentare*, nr. de înregistrare OSIM : A/00178/12.04.2024 .

V. Participări la conferințe naționale și internaționale cu prezentări orale/postere

1. 8th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, "Dunărea de Jos" University of Galați, 18-19 Iunie 2020, Galați, **Poster: Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, *Biopolymer composite coatings for food packaging papers*, <http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-2020>

2. 9th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, "Dunărea de Jos" University of Galați, 10-11 Iunie 2021, Galați, **Prezentare orală: Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, *Xylan hemicelluloses–biopolymers with potential application in the functionalisation of food packaging paper*, <http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-2021>

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

3. 10th Edition of International Euro-Aliment Symposium-*Food connects people and shares science in a resilient world*, Faculty of Food Science and Engineering, "Dunărea de Jos" University of Galați, 7-8 Octombrie 2021, Galați, **Prezentare orală**: Petronela Nechita, **Mirela Roman**, Mihaela Aida Vasile, *Hemicellulose Polysaccharides a Promising Sustainable Material for Food Packaging Use*, **on-line**, PARALLEL SECTION-CHANNEL 2-
-Sustainable Approaches for Reintegration of By-products into Valuable Bioproducts,
<http://www.euroaliment.ugal.ro/>, <http://www.euroaliment.ugal.ro/index.php/en/>
4. 10th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, "Dunărea de Jos" University of Galați, 9-10 Iunie 2022, Galați, **Prezentare orală**: **Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, *Xylan hemicelluloses-Alkyl Ketene Dimer coatings with improved barrier properties for food packaging paper*,<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-2022>
5. 10th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, "Dunărea de Jos" University of Galați, 9-10 Iunie 2022, Galați, **Poster**: **Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, *Edible films and coatings based on Xylan hemicelluloses for vegetables packaging*,
<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-2022>
6. 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering- *RICCCE 22*, 7-9 Septembrie 2022, Sinaia, **Prezentare orală**: **Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, *The performance of xylan hemicelluloses to form edible films used to preserve the quality of fresh vegetables*, <https://riccce22.chimie.upb.ro/>
7. 22nd Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering- *RICCCE 22*, 7-9 Septembrie 2022, Sinaia, **Poster**: **Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, Silviu-Marian Năstac, *Innovative and sustainable food packaging solutions based on biopolymer coated papers*, <https://riccce22.chimie.upb.ro/>
8. *The International Scientific&Expert Conference Natural resources, green technology & sustainable development/4-GREEN2022*, 14-16 Septembrie 2022, Zagreb, Croația, **Prezentare orală**: **Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, *The Food Packaging Performances of Papers Coated with Xylan hemicelluloses*, <https://www.sumins.hr/green2022>
9. 6th International Conference on Chemical Engineering- Innovative Materials and Processes for a Sustainable Development, *ICCE 2022*, 5-7 Octombrie 2022, Iași, **Poster**: Petronela Nechita, **Mirela Roman**, Andreea Veronica (Dediu) Botezatu, *Enhancement of hydrophobicity of xylan hemicellulose by chemical modification with alkyl ketene dimer*, **on-line**, SECȚIUNEA 1. Advanced Materials, Manufacturing and processes, [ICCE 2022 \(tuiasi.ro\)](http://ICCE2022(tuiasi.ro))
10. 3rd Edition of International Conference ICMPP-Open Door to the Future Scientific Communications of Young Researchers, *MacroYouth 2022*, 18 Noiembrie 2022, Iași, **Prezentare orală**: **Mirela Roman**, Petronela Nechita, *Strategies to improve the hydrophobic properties of xylan hemicelluloses for food packaging applications*, **on-line**,

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

<https://icmpp.ro/macroyouth2022/>

11. 11th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, "Dunărea de Jos" University of Galați, 8-9 Iunie 2023, Galați, **Prezentare orală: Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, Aida Vasile, Alina Cantaragiu Ceoromila, *The study of functional properties of food packaging based on xylan/chitosan polyelectrolyte complexes*,

<https://cssd-udjg.ugal.ro/images/2023/08/Program%20CSD%202023.pdf>

12. 24th International Symposium in the fields of pulp, paper and graphics-CPA&G 2023, 21-22 Iunie 2023, Belgrad, Serbia, **Prezentare orală: Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, Alina Cantaragiu Ceoromila, Andreea Veronica (Dediu) Botezatu *Functional coatings based on modified xylan hemicelluloses for food packaging papers*, [PROGRAM-OF-XXIV-CPAG-SYMPOSIUM Belgrade-2023_2.pdf \(cpag-tmfbg.rs\)](#)

13. 12th International Conference on Environmental Engineering and Management-ICEEM 2023, 13-16 Septembrie 2023, Iași, **Prezentare orală: Petronela Nechita, Mirela Roman**, Alina Cantaragiu, *Polysaccharides coatings an innovative alternative to improve the sustainability of food packaging materials*, [ICEEM12 Program-04.09.2023_f.pdf \(tuiasi.ro\)](#)

14. 3rd International Circular Packaging Conference, 19-20 Octombrie 2023, Ljubljana, Slovenia, **Prezentare orală: Petronela Nechita, Mirela Roman**, Mihaela-Aida Vasile, *Food packaging papers based on biopolymers polyelectrolyte complexes*, **on-line**, [3. International Circular Packaging Conference – Icp \(icp-lj.si\)](#)

15. Conferința Națională Salonul Inovării și Cercetării UGAL INVENT 2023, Ediția a-VI-a 09-10 Noiembrie 2023, Galați, **Poster: Petronela Nechita, Mirela Roman (Iana-Roman)**, Silviu- Marian Năstac, *Paste de acoperire pe bază de hemiceluloză pentru hârtii destinate ambalării produselor alimentare*, <http://www.invent.ugal.ro>

16. 12th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, "Dunărea de Jos" University of Galați, 6-7 Iunie 2024, Galați, **Prezentare orală: Mirela Roman (Iana-Roman)**, Rodica Mihaela Dinică, Vasilica Barbu, Gabriela Elena Bahrim, Petronela Nechita, *The evaluation of biodegradability characteristics of food packaging papers based on xylan hemicellulose composite coating*

https://www.cssdudjg.ugal.ro/media/attachments/2024/05/29/program_sdsfs_3-s4-s5-s6-s7.pdf

17. The 27th International symposium "The environment and the industry", SIMI 2024, 19 – 20 Septembrie 2024, Mamaia, Constanta, **Poster: Petronela Nechita, Mirela Roman**, Silviu Marian Năstac, Aida Mihaela Vasile, Nicoleta Rotariu, *Sustainable food packaging: a study of composition, functional properties and environmental impact*, DOI:10.21698/simi.24.ab31, <https://www.simiecoind.ro/sustainable-food-packaging-a-study-of-composition-functional-properties-and-environmental-impact>

18. The 27th International symposium "The environment and the industry", SIMI 2024, 19 – 20 Septembrie 2024, Mamaia, Constanta, **Poster: Silviu Năstac, Petronela Nechita, Maria Violeta Guiman, Mirela Iana Roman**,

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

Carmen Debeleac, *Assessments on using hemicelluloses to improve functional properties of foam forming fiber-based materials intended for noise insulation applications*, DOI:10.21698/simi.24.ab19

<https://www.simiecoind.ro/assessments-on-using-hemicelluloses-to-improve-functional-properties-of-foam-forming-fiber-based-materials-intended-for-noise-insulation-applications>

VI. Premii

- 1. Honorable Mention**, 9th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, "Dunărea de Jos" University of Galați, 10-11 of June **2021**, **Prezentare orală: Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, *Xylan hemicelluloses – biopolymers with potential application in the functionalisation of food packaging paper*
- 2. Honorable Mention**, 10th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, "Dunărea de Jos" University of Galați, 9-10 of June **2022**, **Prezentare orală: Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, *Xylan hemicelluloses- Alkyl Ketene Dimer coatings with improved barrier properties for food packaging paper*
- 3. Honorable Mention**, 11th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, "Dunărea de Jos" University of Galați, 8-9 of June **2023**, **Prezentare orală: Mirela Roman (Iana-Roman)**, Petronela Nechita, Aida Vasile, Alina Cantaragiu Ceoromila, *The study of functional properties of food packaging based on xylan/chitosan polyelectrolyte complexes*
- 4. Medalie de Argint**, Salonul Cercetării și Inovării UGAL-INVENT, Galați, 9-10 Noiembrie **2023**, **Poster: Petronela Nechita, Mirela Roman (Iana-Roman)**, Silviu Marian Năstac, *Paste de acoperire pe bază de hemiceluloză pentru hârtii destinate ambalării produselor alimentare*
- 5. Diploma de excelență**, pentru rezultatele excelente în activitatea de cercetare în cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați, CNFIS-FDI-2023-F0171, Gala cercetării de excelență CEREX UDJG **2023**, pentru articolul: Petronela Nechita, **Mirela Roman (Iana-Roman)**, Silviu Marian Năstac, *Green Approaches on Modification of Xylan Hemicellulose to Enhance the Functional Properties for Food Packaging Materials—A Review*, publicat în anul 2023 în revista Polymers
- 6. Premiul 2**, 12th Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools SCDS-UDJG, "Dunărea de Jos" University of Galați, 6-7 of June **2024**, **Prezentare orală: Mirela Roman (Iana-Roman)**, Rodica Mihaela Dinică, Vasiliuca Barbu, Gabriela Elena Bahrim, Petronela Nechita, *The evaluation of biodegradability characteristics of food packaging papers based on xylan hemicellulose composite coating*
- 7. Premiul** rezultatelor cercetării - Articole - PNIII-P1-1.1 - PRECISI 2020, pentru articolul: Nechita, P.; **Roman, M.**, *Review on Polysaccharides Used in Coatings for Food Packaging Papers*, Coatings 2020,10566, Lista 1/poziția 140, https://uefiscdi.gov.ro/resource-824947-precisi_2020_lista-1_partial-3_verificare-eligibilitate-an-2020_.pdf

Mirela ROMAN (IANA-ROMAN)

Cercetări privind obținerea unor amestecuri biopolimerice pe bază de hemiceluloză destinate ambalajelor biodegradabile pentru produse alimentare

8. Premiarea rezultatelor cercetării - Articole Web of Science - PN IV-P2-2.3 - PRECISI 2023, coordonat de UEFISCDI, pentru articolul: Nechita, P.; **Roman, M.**; Ciolacu, F., *Xylan Hemicellulose : A Renewable Material with Potential Properties for Food Packaging Applications*, Sustainability 2021,13,13504, Lista1/poziția 395, <https://uefiscdi.gov.ro/premierea-rezultatelor-cercetarii-articole-web-of-science-precisi>

VII. Participări în echipele proiectelor de cercetare-dezvoltare/ granturilor de cercetare

Proiecte de cercetare-dezvoltare

1. Membru în echipă, **Mirela Roman (Iana-Roman)**, asistent de cercetare, în cadrul proiectului: PN-III-P4-PCE-2021-0714, *Strategii inovative și durabile de obținere a acoperirilor pe bază de hemiceluloză cu proprietăți adecvate hârtiei de ambalaj activ pentru alimente-SustHC_CoatPack*, Contract PCE 22/2022, (17.06.2022-31.12.2024) <https://susthc-coatpack.ugal.ro/>

Granturi interne de cercetare UDJG

1. Membru în echipă, **Mirela Roman (Iana-Roman)**, asistent de cercetare, în cadrul proiectului: *Materiale compozite cu porozitate ridicată cu proprietăți de absorbție fonică și protecție împotriva șocurilor-PorousMatSound*, Contract de finanțare RF3646/30.09.2021; (07.10.2021-30.09.2022), <https://www.fib.ugal.ro/index.php/ro/cercetare/proiecte/granturi-interne-udjg> [https://www.fib.ugal.ro/files/cercetare/Grant_FIAB_2021 - Rezultate finale.pdf](https://www.fib.ugal.ro/files/cercetare/Grant_FIAB_2021_-_Rezultate_finale.pdf)

2. Membru în echipă, **Mirela Roman (Iana-Roman)**, asistent de cercetare, în cadrul proiectului: *Revitalizare rurală inteligentă, competitivă și incluzivă-ReRIC*, Contract de finanțare 14753/11.05.2022; (23.05.2022-15.12.2022), [https://www.fib.ugal.ro/files/cercetare/Grant_FIAB_2022 - Rezultate finale.pdf](https://www.fib.ugal.ro/files/cercetare/Grant_FIAB_2022_-_Rezultate_finale.pdf)

3. Membru în echipă, **Mirela Roman (Iana-Roman)**, asistent de cercetare, în cadrul proiectului : *Cercetări privind evaluarea capacității de utilizare a materialelor compozite cu porozitate ridicată din fibre celulozice și aplicații de protecție acustică*, Contract de finanțare 9418/30.03.2023; (12.04.2023-30.11.2023), [https://www.fib.ugal.ro/files/cercetare/Grant_FIAB_2023 - Rezultate finale.pdf](https://www.fib.ugal.ro/files/cercetare/Grant_FIAB_2023_-_Rezultate_finale.pdf)

4. Membru în echipă, **Mirela Roman (Iana-Roman)**, asistent de cercetare, în cadrul proiectului : *Studii și cercetări privind optimizarea proprietăților funcționale ale materialelor compozite cu porozitate ridicată din fibre celulozice*, Contract de finanțare RF2475/31.05.2024; (01.06.2024-30.11.2024), [https://www.fib.ugal.ro/images/Grant_FIAB_2024 - Rez final.pdf](https://www.fib.ugal.ro/images/Grant_FIAB_2024_-_Rez_fin.pdf)