

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ
„GHEORGHE ASACHI” DIN IAȘI**

**Școala doctorală a Facultății de
Inginerie Chimică și Protecția Mediului
„Cristofor Simionescu”**



**ACOPERIRI FUNCȚIONALE BAZATE PE DERIVAȚI DE CHITOSAN
PENTRU DEZVOLTAREA UNOR PROPRIETĂȚI DE BARIERĂ ALE
MATERIALELOR PAPETARE**

Rezumatul tezei de doctorat

Tudor-Vasile Balan
Domeniul inginerie chimică

Președinte comisie de doctorat:

Prof. Dr. Ing. Teodor Măluțan

Conducător de doctorat :

Profesor Emerit Dr. Ing. Elena Bobu

Referenți oficiali:

Profesor Emerit Dr. Ing. Dan Gavrilescu

Dr. Ing. CS2 Iuliana Spiridon

Conf. Dr. Ing. Petronela Nechita

IAȘI, 2017

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 15.03.2018 la ora 10:30, în sala de consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului „Cristofor Simionescu” , va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

“ACOPERIRI FUNCȚIONALE BAZATE PE DERIVAȚI DE CHITOSAN PENTRU DEZVOLTAREA UNOR PROPRIETĂȚI DE BARIERĂ ALE MATERIALELOR PAPETARE”

elaborată de domnul **Ing. Tudor-Vasile Balan** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

- | | |
|--|------------------------|
| 1. Teodor Măluțan, prof. dr. ing., Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Elena Bobu, prof. emerit dr. ing., Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător de doctorat |
| 3. Dan Gavrilescu, prof. dr. ing., Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași | referent oficial |
| 4. Iuliana Spiridon, dr. ing. CS2, Institutul de Chimie Macromoleculară Petru Poni | referent oficial |
| 5. Petronela Nechita, conf. dr. ing., Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați | referent oficial |

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.


Prof. univ. dr. ing. **DAN CAȘCAVAL**

Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagiț

La finalul studiilor de doctorat, îmi exprim recunoștința față de doamna profesor emerit dr. ing. Elena Bobu, pentru îndrumarea și sprijinul acordat în realizarea studiilor de cercetare și în analiza rezultatelor, care au condus la elaborarea acestei teze de doctorat.

Pentru timpul acordat pe parcursul derulării studiilor, precum și pentru analiza tezei de doctorat și recomandările oferite în faza de presusținere, mulțumesc membrilor comisiei de îndrumare: cercetător științific dr. ing. Iuliana Spiridon, prof. dr. ing. Teodor Mălușan, șef lucrări dr. ing. Florin Ciolacu.

Adresez sincere mulțumiri întregului colectiv de Ingineria Hârtiei din cadrul Departamentului de Polimeri Naturali și Sintetici, și în particular doamnei dr. chim. Raluca Nicu pentru susținerea acordată pe parcursul studiilor de doctorat.

Mulțumesc domnișoarei cercetător științific dr. ing. Georgeta Cazacu, de la Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" Iași, și doamnei dr. ing., Elena Ardelean, de la Universitatea „Al. I. Cuza” din Iași, pentru ajutorul acordat în caracterizarea derivaților de chitosan și respectiv, evaluarea activității microbiene a diferitor acoperiri realizate cu acești derivați.

Sunt recunoscător pentru sprijinul financiar acordat de Organizația COST, și în particular de Acțiunea COST FP1003, pentru realizarea unui stagiu de cercetare la Centre Technique du Papier Grénoble (CTP) Grenoble, și pentru oportunitatea de a prezenta o parte a rezultatelor cercetării la simpozionul internațional „Innovative Packaging”, organizat de PTS Munich, în mai 2014.

De asemenea, sunt recunoscător Guvernului României, pentru finanțarea proiectului de cercetare Paphercon (PN-II-PT-PCCA-2011-3.2-1281), în cadrul căruia s-au realizat sinteza și caracterizarea derivaților de chitosan, s-a construit aplicatorul automat și s-a dezvoltat metoda de aplicare multistrat.

Cuprins

1. Stadiul actual al cercetării în domeniul dezvoltării proprietăților de barieră ale materialelor papetare	7
1.1 Proprietățile de barieră ale hârtiei și cartonului	7
1.1.1 Relația dintre proprietățile hârtiei și domeniul de utilizare	7
1.1.2 Proprietăți de barieră importante în utilizarea și prelucrarea hârtiei	9
1.1.3 Tehnici și materiale pentru realizarea proprietăților de barieră	11
1.2 Materiale pentru ambalare pe bază de hârtie și carton	18
1.2.1 Rolul hârtiei și cartonului în industria ambalajelor	18
1.2.2 Proprietăți de barieră specifice hârtiei pentru ambalaje	19
1.3 Tendințe în industria ambalajelor	21
1.3.1 Ambalaje active	22
1.3.2 Materiale barieră nanocompozite	23
1.3.3 Materiale barieră biopolimerice	24
1.4 Chitosanul, un biopolimer multifuncțional, cu potențial de aplicare în obținerea materialelor ecologice pentru ambalaje	25
1.4.1 Aspecte generale	25
1.4.2 Obținerea chitinei și chitosanului la nivel industrial	26
1.4.3 Proprietățile fizice și biologice ale chitosanului	28
1.4.4 Proprietățile peliculogene ale chitosanului	33
1.4.5 Cercetări privind aplicațiile chitosanului în industria hârtiei	35
1.4.6 Metode de obținere a derivaților de chitosan hidrosolubili	43
1.5 Concluzii privind realizarea proprietăților de barieră ale hârtiei	48
2. Oportunitatea și obiectivele cercetării	51
2.1. Potențialul de aplicare a derivaților de chitosan ca materiale barieră și de funcționalizare a suprafeței hârtiei	51
2.1.1 Limitele utilizării hârtiei ca material pentru ambalaje alimentare	51
2.1.2 Proprietăți de barieră ale hârtiei: soluții curente și tendințe	52
2.1.3 Chitosanul ca material barieră și de funcționalizare a hârtiei	53
2.2 Obiectivele cercetării	56
3. Materiale, metode și tehnici de lucru	58

3.1 Materiale	58
3.1.1 Materiale utilizate în formulele de tratare la suprafață a hârtiei	58
3.1.2 Hârtii suport pentru realizarea acoperirilor multifuncționale	69
3.2 Metode de lucru	70
3.2.1 Prepararea formulelor de tratare la suprafață	70
3.2.2 Metode de aplicare a formulelor de acoperire la suprafața hârtiei	70
3.3 Metode și tehnici de evaluare a efectelor tratamentelor aplicate la suprafața hârtiei	75
3.3.1 Condiționarea și atmosfera standard de încercare a probelor	75
3.3.2 Proprietăți structural-dimensionale	76
3.3.3 Proprietăți de rezistență mecanică	76
3.3.4 Aparat și metode pentru evaluarea proprietăților de barieră	79
3.3.5 Metode pentru evaluarea capacității de inhibare microbiană	82
3.3.6 Alte metode experimentale pentru caracterizarea acoperirilor	83
4. Analiza factorilor care influențează efectele acoperirilor cu derivați de chitosan asupra proprietăților hârtiei	85
4.1 Obiectivele studiului și etapele de lucru	85
4.2 Materiale	86
4.2.1 Tipuri de hârtie suport	86
4.2.2 Formule de tratare la suprafață	87
4.3 Evaluarea derivaților de chitosan (DCh) pe hârtie fără aditivi	87
4.3.1 Efectele comparative ale DCh și chitosanului nemodificat	87
4.3.2 Influența gramajului acoperirii asupra proprietăților hârtiei	94
4.3.3 Concluzii	100
4.4 Evaluarea derivaților de chitosan pe hârtie de tipar	102
4.4.1 Programul experimental	102
4.4.2 Proprietăți de rezistență mecanică și deformare	103
4.4.3 Proprietăți de barieră la apă	107
4.4.4 Proprietăți antimicrobiene	108

4.4.5 Concluzii	110
5. Aplicații ale derivaților de chitosan (DCh) în realizarea proprietăților de barieră ale hârtiei pentru ambalaje alimentare	112
5.1 Acoperiri compozite pe bază de DCh și celuloză microfibrilată	112
5.1.1 Oportunitatea studiului	112
5.1.2 Obiectivele studiului și programul experimental	112
5.1.3 Caracterizarea structural-dimensională	117
5.1.4 Proprietăți de barieră la gaze și vapori de apă	119
5.1.5 Proprietăți de barieră la apă	123
5.1.6 Proprietăți de rezistență la tracțiune	124
5.1.7 Concluzii	126
5.2 Acoperiri compozite pe bază de DCh și oxid de zinc (ZnO)	128
5.2.1 Oportunitatea studiului	128
5.2.2 Obiectivele studiului și programul experimental	129
5.2.3 Proprietățile de barieră ale acoperirilor omogene sau compozite	137
5.2.4 Proprietățile de barieră ale acoperirilor stratificate	143
5.2.5 Efectele tipului de acoperire asupra proprietăților antimicrobiene	146
5.2.6 Efectele formulelor de acoperire asupra proprietăților de rezistență	151
5.2.7 Concluzii	153
6. Concluzii generale	158
6.1 Obținerea și caracterizarea derivaților de chitosan	159
6.2 Dezvoltarea unei metode de laborator pentru aplicarea stratificată a derivaților de chitosan la suprafața hârtiei	161
6.3 Efectele derivaților de chitosan asupra proprietăților hârtiei: influența gramajului hârtiei și a tipului de suport papetar	162
6.4 Aplicații ale derivaților de chitosan (DCh) în realizarea proprietăților de barieră ale hârtiei pentru ambalaje alimentare	167
6.5 Contribuții originale	171
Bibliografie	174

Introducere

În prezent, peste jumătate de producția globală de hârtie și carton este destinată sectorului ambalajelor. Hârtia și cartonul sunt preferate adesea pentru ambalarea produselor alimentare și nealimentare, deoarece se obțin din materii prime regenerabile, sunt reciclabile, biodegradabile și incinerabile, au bune proprietăți de rezistență și rigiditate și, comparativ cu alte materiale flexibile de ambalaj, sunt mai ușoare și au capacitate de tipărire mult mai bună.

Pentru a putea îndeplini funcția de protecție și conservare a produselor, ambalajele din hârtie și carton trebuie să prezinte anumite proprietăți de barieră impuse de natura și compoziția produsului cu care vin în contact, condițiile de transport și condițiile de depozitare. Obişnuit, proprietățile de barieră ale hârtiei se realizează prin aplicarea la suprafață a unor polimeri sintetici sub formă de dispersii sau filme, sau a unor folii de aluminiu (Kirwan, 2005). Aceste tratamente au impact negativ asupra sustenabilității ambalajelor din hârtie și carton deoarece: implică consum de materiale fosile, reduc potențialul de reciclare al ambalajelor și capacitatea de compostare și biodegradare.

În prezent, cercetările privind dezvoltarea proprietăților de barieră ale hârtiei sunt orientate spre înlocuirea polimerilor sintetici cu biopolimeri obținuți din resurse regenerabile, care să ofere beneficii ecologice ca biodegradabilitatea și reciclabilitatea (Robertson, 2008, Smithers-Pira, 2015).

Chitosanul este o amino-polizaharidă obținută la nivel industrial prin dezacetilarea termochimică a chitinei, utilizând ca materie primă exoschelete de crustacee rezultate ca deșeuri în industria alimentară. Pe lângă proprietățile specifice polizaharidelor (caracter peliculogen, afinitate structurală față de celuloză, biocompatibilitate și biodegradabilitate), chitosanul prezintă anumite particularități datorate prezenței grupelor amino primare: încărcare cationică naturală și activitate antimicrobiană (Aranaz et al., 2009, Bordenave et al., 2010, Kean & Thanou, 2010, Fahnestock et al., 2011). Datorită combinației sale unice de proprietăți, chitosanul reprezintă o alternativă atractivă pentru dezvoltarea unor proprietăți de barieră și a unor funcții active la suprafața hârtiei.

Studiul de literatură a arătat că deși aplicațiile chitosanului ca material de acoperire a hârtiei au fost studiate extensiv în ultimul deceniu, încă nu există progrese semnificative. Potențial de aplicare al chitosanului în industria hârtiei este limitat de lipsa solubilității în apă la pH neutru. Totuși, studiile anterioare realizate în *Departamentul de Polimeri Naturali și Sintetici* din *Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași* au pus bazele unor metode reproductibile de obținere a unor derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru, cu diferite grupe funcționale (hidrofobe, amfotere, ș.a), care pot oferi soluții ecologice de realizare a proprietăților de barieră ale hârtiei, simultan cu proprietăți antimicrobiene (Lupei, 2010; Bobu et al., 2011; Ciolacu et al., 2003).

Plecând de la aceste rezultate și având în vedere tendințele actuale de cercetare în domeniul ambalajelor din hârtie și carton, s-au stabilit obiectivele cercetării pentru teza de doctorat. Etapele de studiu pentru realizarea obiectivelor au fost gândite din perspectiva multifuncționalității chitosanului, astfel încât acesta să fie modificat pentru o anumită funcție specifică dominantă (hidrofobizare, activitate antimicrobiană, ș.a.) și totodată, să permită exploatarea simultană a altor funcționalități (îmbunătățirea indicilor de rezistență mecanică, să aibă capacitate de complexare a ionilor metalici, ș.a.).

Obiectivele cercetării

Obiectivul general al cercetării este de a studia potențialul de aplicare a unor derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru alcalin, sintetizați în laborator, în obținerea unor sortimente de hârtie cu proprietăți de barieră și antimicrobiene, specifice diferitor aplicații în domeniul ambalajelor alimentare.

Obiectivele derivate sunt:

- Obținerea și caracterizarea a trei derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru, cu funcționalități specifice, respectiv: alchilchitosan (ACh) care formează filme cu caracter hidrofob; carboximetilchitosan (CCh) cu caracter amfoter, capacitate de complexare și de dispersie; chitosan cuaternar (QCh) care prezintă încărcare cationică pe tot domeniul de pH și prezintă activitate antimicrobiană sporită datorită azotului cuaternar.

- Dezvoltarea unei metode de aplicare stratificată a derivaților de chitosan la suprafața hârtiei, sub formă de soluții în apă, care să permită variația gramajului acoperirii și combinarea unor derivați cu funcționalitate diferită.

- Studiul influenței gramajului acoperirii și caracteristicilor suportului papetar asupra proprietăților de barieră, rezistență mecanică și activitatea antimicrobiană pentru fiecare tip de derivat de chitosan.

- Evaluarea efectelor fiecărui derivat de chitosan și a combinațiilor lor, la gramaj constant al acoperirilor multistrat, stabilit ca optim de compromis în studiul de variație a gramajului acoperirii.

- Realizarea unor acoperiri compozite pe bază de derivați de chitosan și celuloză microfibrilată și evaluarea efectelor acestora asupra proprietăților de barieră la umiditate și gaze ale hârtiei/ cartonului.

- Realizarea unor acoperiri compozite pe bază de derivați de chitosan și oxid de zinc și evaluarea lor pentru realizarea de hârtie rezistentă la grăsimi cu proprietăți antimicrobiene.

Structura tezei de doctorat

Teza de doctorat are o întindere de 190 de pagini, este structurată pe 6 capitole, conține 30 de tabele, 102 figuri și 276 de citări bibliografice. Rezumatul tezei de doctorat prezintă selectiv rezultatele studiilor experimentale, respectând denumirile capitolelor, numerotarea figurilor și referințele bibliografice din teză.

Capitolul 1: „Stadiul actual al cercetării în domeniul dezvoltării proprietăților de barieră ale materialelor papetare” sintetizează informațiile din literatura de specialitate, necesare fundamentării cercetării și interpretării rezultatelor experimentale. În prima parte a acestui capitol sunt definite și descrise principalele proprietăți de barieră necesare în diferite domenii de utilizare ale ambalajelor din hârtie, precum și tehnicile și materialele utilizate pentru dezvoltarea lor. Partea a doua a studiului de literatură prezintă proprietățile de barieră specifice hârtiei pentru ambalaje alimentare și tendințele actuale privind materialele și metodele aplicate pentru dezvoltarea acestora. În ultima parte a capitolului 1 sunt sintetizate principalele rezultate ale cercetărilor privind utilizarea chitosanului ca material barieră pentru dezvoltarea de ambalaje active, factorii care limitează potențialul de aplicare al chitosanului la

fabricare hârtiei și principalele metode de sinteză utilizate pentru obținerea unor derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru/alkalin.

Capitolul 2: „Oportunitatea și obiectivele cercetării” argumentează necesitatea identificării unor soluții eficiente pe bază de biopolimeri pentru dezvoltarea proprietăților de barieră pentru ambalaje alimentare și definește obiectivele studiilor din teza de doctorat.

Capitolul 3: „Materiale, metode și tehnici de lucru” descrie materialele, protocoalele experimentale și tehnicile de lucru utilizate pe parcursul studiilor experimentale. Prima parte a capitolului prezintă materialele utilizate în compoziția formulelor de tratare la suprafață și tipurile de hârtie utilizată ca suport pentru acoperiri, punând accentul pe sinteza și caracterizarea derivaților de chitosan. A doua parte a capitolului prezintă metodele de preparare a formulelor de tratare și metodele de aplicarea a acestora la suprafața hârtiei. Ultima parte a capitolului este dedicată aparatelor și metodelor de evaluare a proprietăților de barieră, a activității antimicrobiene, a proprietăților de rezistență mecanică și de caracterizare a suprafeței hârtiei.

Capitolul 4: „Analiza factorilor care influențează efectele acoperirilor cu derivați de chitosan asupra proprietăților hârtiei” are ca obiectiv principal identificarea și cuantificarea efectelor acoperirilor pe bază de derivați de chitosan asupra proprietăților hârtiei, luând în considerare caracteristicile hârtiei suport, proprietățile specifice fiecărui derivat, gramajul acoperirii și numărul de straturi depuse. Capitolul 4 cuprinde două programe experimentale în care derivații de chitosan au fost evaluați pe două tipuri diferite de hârtie suport.

Primul program experimental a inclus două serii de experimente, realizate pe foi de laborator obținute numai din celuloză. Prin utilizarea acestui substrat s-a urmărit eliminarea posibilelor interacțiuni dintre derivații de chitosan și aditivii utilizați la fabricarea hârtiei. În prima serie de experimente, fiecare derivat a fost evaluat comparativ cu chitosanul nativ utilizat în sinteză iar în a doua serie de experimente au fost realizate acoperiri cu derivați de chitosan în unul, două sau trei straturi, pentru a evalua influența gramajului acoperirii asupra proprietăților hârtiei.

În al doilea program experimental s-a utilizat ca substrat pentru acoperiri o hârtie de tipar offset, cu compoziție complexă, reprezentativă pentru sorturile de hârtie utilizate ca suport pentru cretare pe mașina de fabricat hârtie. Acest sort de hârtie a fost ales pentru a evalua derivații de chitosan în condiții mai apropiate de cele reale. Programul experimental a fost gândit pentru a permite analiza comparativă a efectelor acoperirilor cu un singur tip de derivat și respectiv, combinații de câte 2 derivați.

Capitolul 5: „Aplicații ale derivaților de chitosan în realizarea proprietăților de barieră ale hârtiei pentru ambalaje alimentare” are ca obiectiv principal integrarea cunoștințelor și rezultatelor obținute anterior în concepte tehnologice noi de obținere a ambalajelor alimentare bazate integral pe resurse regenerabile și reciclabile. Plecând de la aceste considerații au fost cercetate două variante de realizare a unor acoperiri compozite multifuncționale: „Acoperiri compozite pe bază de derivați de chitosan și celuloză microfibrilată” și „Acoperiri compozite pe bază de chitosan și oxid de zinc”

Capitolul 6: „Concluzii generale” sintetizează rezultatele concludente ale studiilor de cercetare derulate în cadrul tezei de doctorat și prezintă principalele contribuții originale la

dezvoltarea de de noi aplicații ale derivaților de chitosan hidrosolubili la fabricarea hârtiei. și cartonului pentru ambalaje alimentare.

Rezultatele obținute pe parcursul elaborării tezei de doctorat au fost valorificate prin publicarea a 4 lucrări în reviste cotate ISI, 7 comunicări la manifestări științifice internaționale, și o cerere de brevet.

3. Materiale, metode și tehnici de lucru

3.1 Materiale

3.1.1 Materiale utilizate în formulele de tratare la suprafață a hârtiei

Chitosanul (Ch) și derivații hidrosolubili de chitosan (DCh) sunt principalele materiale utilizate în cadrul tezei de doctorat, atât pentru dezvoltarea unor proprietăți de barieră ale hârtiei, cât și a unor proprietăți active cerute de anumite domenii de utilizare.

Pentru sinteza derivaților de chitosan au fost utilizate trei tipuri de Ch cu masă moleculară (M_w) și grade de dezacetilare (DDA) diferite. Toate probele de Ch (Tab. 3.2) au fost furnizate de Sigma-Aldrich. În anumite etape ale studiilor, chitosanul nativ a fost utilizat ca referință pentru evaluarea efectelor acoperirilor cu DCh.

Tabelul 3.1: Materiale utilizate în compoziția formulelor de tratare la suprafață

Tipuri de materiale	Denumire	Simbol
Polimeri cu proprietăți filmogene	Chitosan cu masă moleculară mică	ChLMW
	Chitosan cu masă moleculară medie	ChMMW
	Chitosan cu masă moleculară mare	ChHMW
	N-alchil chitosan	ACh
	N-O-carboximetil chitosan	CCh
	Chitosan cuaternizat	QCh
Aditivi pentru formule compozite	Celuloză microfibrilată	MFC
	Oxid de zinc	ZnO

3.1.1.2 Derivați de chitosan hidrosolubili (DCh): Metode de sinteză

Derivații de chitosan solubili în apă la pH neutru / slab alcalin au fost sintetizați în cadrul proiectului Paphercon (PN-II-PT-PCCA-2011-3.2-1281), aplicând protocoale de sinteză dezvoltate în ultimii ani de membrii Departamentului de Polimeri Naturali și Sintetici de la UTIASI.

N-O-carboximetil chitosan (CCh): Derivatul CCh a fost obținut pornind de la **Ch MMW** conform unui protocol de sinteză ce se bazează pe reacția de alchilare directă a chitosanului cu acid monocloracetic, în prezența unui baze puternice (NaOH) utilizând alcool izo-propilic cu rol de co-solvent. Condițiile de sinteză (alcalinitatea, raportul chitosan/acid cloracetic, temperatura și durata reacției) au fost stabilite pentru a obține un indice de substituție în jur de 0,9 și caracter amfoter (Ciolacu et al., 2003).

N-alchil chitosan (ACh): Derivatul ACh a fost obținut din **Ch LMW** conform unui protocol de sinteză care se bazează pe reacția de alchilare reductivă dintre chitosan și octanal,

utilizând cianoborohidru de sodiu ca agent reducător. Condițiile de sinteză, în special raportul chitosan/octanal, s-au ales în baza cercetărilor anterioare, astfel încât să se obțină substituție dominantă la gruparea amino și un indice de substituție în jur de 0,03 (Bobu et al., 2011; Nicu et al., 2013).

Chitosan cuaternizat (QCh): Sinteza chitosanului cuaternizat s-a realizat prin reacția de substituție nucleofilă a chitosanului, pornind de la **Ch HMW** utilizând clorura de (3-cloro-2-hidroxipropil)N,N,N-trimetil-amoniu (Quat 188), la pH alcalin (Lupei, 2012). Sinteza a fost condusă pentru a obține un derivat QCh cu indice de substituție în jur de 0,8, care să-i confere încărcare cationică independentă de pH.

3.1.1.3 Caracterizarea derivaților de chitosan hidrosolubili (DCh)

Derivații de chitosan au fost caracterizați în cadrul proiectului Paphercon (PN-II-PT-PCCA-2011-3.2-1281), atât în laboratoarele departamentului PNS, cât și la *Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni”* din Iași, utilizând metode de caracterizare spectrală și metode fizico-chimice pentru evaluarea comportării soluțiilor DCh în apă.

Spectrometria FT-IR, RMN-H, și microanaliza EDAX s-au utilizat pentru verificarea fidelității metodelor de sinteză. Datele spectrometrice au permis stabilirea locului și gradului de substituție a noilor grupe funcționale, care sunt indicatori ai reproductibilității metodelor de sinteză. Metodele de analiză fizico-chimică sau inclus analiza capacității de solubilizare/umflare în apă a particulelor de derivaților de chitosan (DCh) în funcție de timp, măsurarea viscozității soluțiilor de DCh la diferite concentrații, și măsurarea densității de încărcare ionică prin titrare coloidală. Analizele fizico-chimice au fost necesare și utile pentru stabilirea condițiilor de preparare și a parametrilor optimi ai soluțiilor de DCh, necesari pentru aplicarea uniformă a acestora la suprafață a hârtiei.

3.1.1.4 Aditivi pentru formule compozite de tratare a hârtiei

Celuloză microfibrilată (MFC): În această lucrare s-a utilizat o probă de celuloză microfibrilată (MFC) care a fost preparată și caracterizată la CTP Grenoble.

Principalele etape ale procesului de obținere a celulozei microfibrilate sunt redată în figura 3.11. Dezintegrarea mecanică a fibrelor pretratate s-a realizat cu ajutorul unui omogenizator Ariete (GEA Niro Soavi) în trei etape, la presiuni diferite, după cum urmează: o trecere la P=500 bar; o trecere la P=1000 bar; patru treceri la P=1500 bar. Suspensia de celuloza microfibrilată obținută constă din microfibrile cu diametrul în domeniu nanometric (10-30 nm) și lungime de ordinul 1-3 μm.

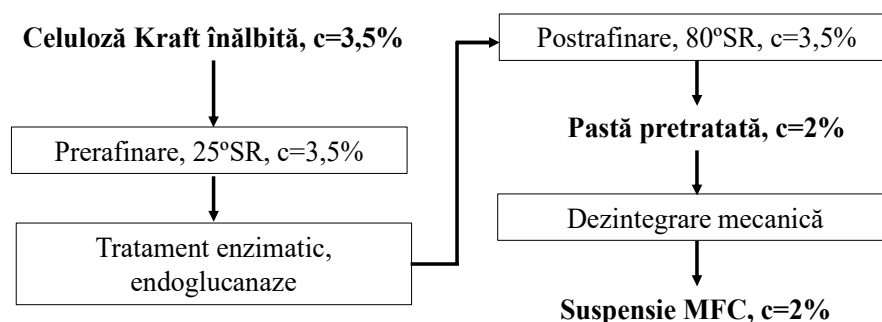


Figura 3.11: Protocolul de obținere a celulozei microfibrilate.

Oxid de zinc: Oxidul de zinc prezintă numeroase proprietăți funcționale atractive pentru aplicații în domeniul ambalajelor alimentare, care este autorizat de către EFSA (European Food Safety Authority) ca aditiv în filme polimerice utilizate în contact direct cu produse alimentare (The European Commission, 2011; The European Commission, 2011).

În această lucrare, s-a utilizat oxid de zinc sub formă de pulbere, un produs comercial care a fost furnizat de compania Lansco Colors. Principalele caracteristici ale oxidului de zinc folosit sunt prezentate în Tabelul 3.6.

Tabelul 3.6: Caracteristicile pulberii de oxid de zinc

Puritatea, %	≥ 99,9
Densitatea specifică, g/cm ³	5,6
pH-ul suspensiei apoase	7-8
Suprafața specifică, m ² /g	3,5-6,7
Dimensiunea medie a particulelor, nm	890

3.1.2 Hârtii suport pentru realizarea acoperirilor multifuncționale

În funcție de proprietățile funcționale care s-au propus a fi dezvoltate și evaluate, pe parcursul studiilor au fost utilizate 4 tipuri de hârtie/carton, prezentate în tabelul 3.7.

Hârtie obținută în laborator din amestec de celuloză sulfat înălbătită din rășinoase și foioase, în raport 30:70, măcinate la 30°SR, fără adaos de aditivi. Utilizarea unui substrat cu compoziție simplă, permite înțelegerea interacțiunilor dintre DCh și suportul celulozic, fără interferența aditivilor utilizați în procesele industriale de fabricare a hârtiei.

Hârtie de tipar offset, fabricată industrial de COMCEH Călărași. Spre deosebire de hârtia obținută în laborator, acest sortiment de hârtie conține alchil-dimercetene, amidon cationic și carbonat de calciu. Acest sortiment de hârtie a fost ales ca substrat deoarece este reprezentativ pentru hârtiile suport cretare pe mașina de fabricat hârtie și permite evaluarea derivaților de chitosan în condiții mai apropiate de cele reale (Bobu și Popa, 1998).

Carton solid (Ensocoat®), produs de Stora Enso, fabricat din celuloză sulfat înălbătită, înleiat la suprafață și cretat pe una dintre fețe. Probele de carton au fost puse la dispoziție de CTP Grenoble. Acest suport a fost ales pentru a evalua unele soluții de dezvoltare a proprietăților de barieră pentru cartonul utilizat la fabricarea ambalajelor care implică tipar de înaltă calitate pe fața exterioară. În acest sens, acoperirile au fost realizate pe fața necretată.

Hârtie de birou (Cannon Top Colour ®), satinată, cu netezime mare și porozitate mică, înleiată în mediu neutru. Acest tip de hârtie s-a procurat din comerț și s-a ales ca fiind adecvat pentru studiul unor soluții de obținere a barierei la uleiuri/grăsimi, în special datorită faptului că este satinată și prezintă porozitate de suprafață mică.

Tabelul 3. 7: Caracterizarea probelor de hârtie utilizate în programele experimentale

Tipul de hârtie/carton	Gramajul, g/m ²	Grosimea, μm	Conținutul de cenusă, %	Indice Cobb ₆₀ , g/m ²
Hârtie obținută în laborator	65	90	0,35	91
Hârtie tipar offset	80	100	11,5	51
Caton solid	190	205	11,5	25
Hârtie de birou	90	110	17,5	40

3.2 Metode de lucru

3.2.1 Prepararea formulelor de tratare la suprafață

Chitosanul și derivații de chitosan au fost aplicați la suprafața hârtiei în formule de tratare monocomponent și bicomponent. Pentru prepararea formulelor monocomponent, derivații de chitosan au fost solubilizați în apă distilată iar chitosanul a fost solubilizat în soluții apoase de acid acetic 1%. Pentru obținerea formulelor bicomponent, materialele de aditivare (MFC sau ZnO) au fost dozate sub formă de suspensie apoasă în soluții de DCh.

3.2.2 Metode de aplicare a formulelor de acoperire la suprafața hârtiei

Dispozitivele de laborator pentru tratarea la suprafață a hârtiei au drept componentă principală o bară de egalizare, constând dintr-o baghetă din oțel inoxidabil, de dimensiuni standard (ASTM D4147-99) pe suprafața căreia este înfășurat în spirală un fir metalic.

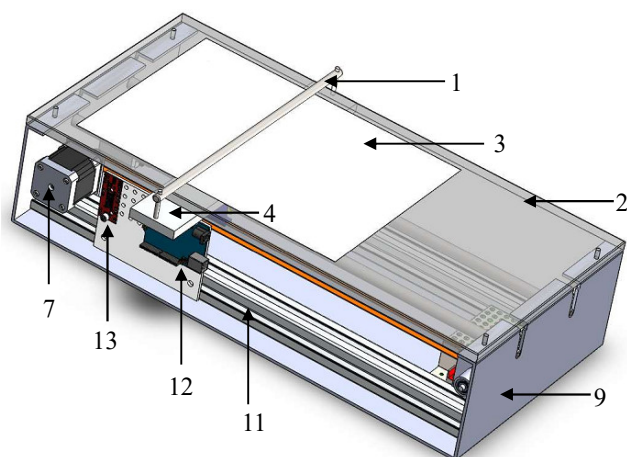
3.2.2.1 Metoda de aplicare manuală - în primele studii din cadrul tezei de doctorat acoperirile au fost aplicate prin deplasarea manuală a barei de egalizare. Dezavantajele acestui mod de aplicare a acoperirilor provin în principal din intervenția factorului subiectiv cu privire la presiunea exercitată pe substrat și viteza de deplasare a barei de egalizare.

3.2.2.2 Metoda de acoperire cu aplicator automat

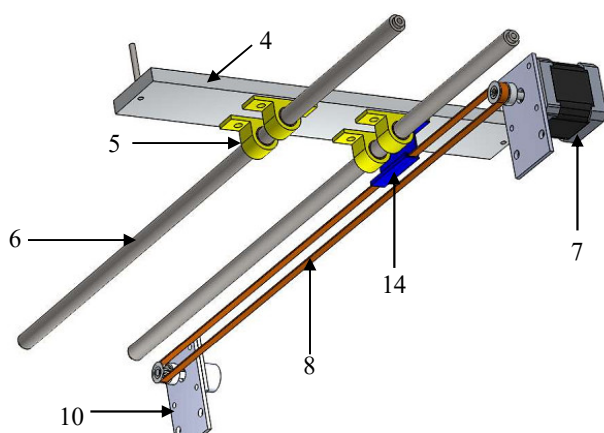
Acoperirile cu formulele compozite pe bază de DCh și celuloză microfibrilată (MFC) s-au realizat la CTP Grenoble, utilizând un aplicator automat, tip Elcometer 4340 , utilizând o bară de egalizare Elcometer 4361/13. Viteza de deplasare a barei de egalizare a fost stabilită la 4 cm/s.

3.2.2.3 Metoda de acoperire cu aplicator semiautomat

Acoperirile compozite pe bază de derivați de chitosan și oxid de zinc s-au efectuat cu aplicatorul semiautomat, realizat prin autodotare în cadrul *Departamentului de Polimeri Naturali și Sintetici*, la Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași.



Vedere de ansamblu



Sistemul de deplasare liniară

Figura 3.16

Elementele constructive ale aplicatorului semiautomat:

- 1-bară de egalizare
- 2-masa aplicatorului
- 3-foaie de hârtie
- 4-sanie culisantă
- 5-lagăre liniare cu alunecare
- 6-ghidaje liniare
- 7-motor pas cu pas
- 8-curea de transmisie
- 9-șasiu
- 10-întinzător de curea
- 11-profil de aluminiu
- 12-microcontroler Arduino
- 13-driver

3.3 Metode și tehnici de evaluare a tratamentelor aplicate la suprafața hârtiei

3.3.3 Proprietăți de rezistență mecanică

Rezistența la tracțiune - a fost evaluată prin metoda cu gradient de alungire constant, cu un dinamometru ZwickLine Z05, conform standardului TAPPI T 494 om-13.

Rezistența la duble îndoiri - a fost evaluată conform standardului TAPPI T 423 cm-07, cu ajutorul unui aparat de tip Schopper.

3.3.4 Aparate și metode pentru evaluarea proprietăților de barieră

Unghiul de contact față de apă - a fost măsurat conform standardului TAPPI T 458 cm-04 (2004) cu ajutorul unui goniometru Kyowa DM-CE1

Capacitatea de absorbție a apei - evaluată prin intermediul indicelui Cobb₆₀, conform standardului Tappi T 441 om-09

Capacitatea de absorbție a uleiurilor - a fost evaluată prin intermediul indicelui Unger-Cobb, conform standardului Tappi T 441 om-09

Permeabilitatea la aer - a fost determinată cu aparatul tip DL-WEB, conform metodei STAS 4749-80 (1980)

Viteza de transmisie a vaporilor de apă – a fost determinată gravimetric, prin metoda capsulei cu desicant (Fig.3.24), conform standardului TAPPI T448 om-09

Viteza de transmisie a oxigenului - a fost măsurată la Centre Technique du Papier Grenoble, cu ajutorul unui sistem MOCON OX-TRAN 2/21 ML, în conformitate cu standardul ISO-15105-2:2003, anexa A.

3.3.5 Metode pentru evaluarea capacității de inhibare microbiană

Evaluarea activității antimicrobiene s-a realizat în laboratorul de microbiologie de la Universitatea “Alexandru Ioan Cuza” din Iași.

Capacitatea de inhibare a dezvoltării bacteriilor – a fost evaluată aplicând metoda standard SR EN ISO 846:2000 (2000), modificată și adaptată pentru aplicații pe materiale papetare. Pentru diferite serii de probe s-au utilizat tulpini de bacterii gram-pozitive (ex. *Bacillus* sp.) și respectiv, gram-negative (ex. *Pseudomonas* sp.).

Capacitatea de inhibare a dezvoltării fungilor - a fost evaluată aplicând metoda standard SR EN ISO 846:2000 (2000), modificată și adaptată pentru aplicații pe materiale papetare. Probele au fost inoculate cu suspensii de conidii de (10^{-8} diluție), care s-au preparat prin adaosul culturii de spori fungici (*Aspergillus niger* și respectiv, *Penicillium notatum*) cu maturitate de 14 zile, păstrată la 25 ± 1 °C și 80% UR, într-o soluție de săruri minerale

Pe parcursul studiilor au fost utilizate două metode de inoculare (Bobu et al., 2016b): *Metoda A* constă în pulverizarea eșantioanelor de hârtie cu suspensie de conidii și plasarea lor pe medii de cultură artificiale; *Metoda B* constă în inundarea mediului de cultură cu suspensie de conidii și plasarea fragmentelor de hârtie pe suprafața mediului nutritiv. Gradul de dezvoltare a culturii fungice a fost evaluat prin examen microscopic.

3.3.6 Alte metode experimentale pentru caracterizarea acoperirilor

3.3.6.1 Microscopie electronica de baleiaj (SEM și EDAX)

O parte din probele de hârtie obținute în fiecare serie de experimente au fost supuse analizei microscopice de baleiaj. Pentru analiză s-au selectat probele tratate cu diferite formule, a căror teste macroscopice (permeabilitate față de aer sau vapori de apă, ș.a) au indicat formarea unui film uniform la suprafața substratului.

Probele obținute pe hârtie de laborator, hârtie de tipar offset și pe hârtie de birou au fost analizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM și EDAX) la *Institutul de Chimie Macromoleculară „Petru Poni” din Iași*. Imaginele SEM și micro-analiza EDAX s-au obținut pe un microscop electronic de baleiaj tip FEI QUANTA 200ESEM.

Probele obținute pe carton solid, la CTP Grenoble, au fost analizate cu un microscop electronic Quanta200®, la două grade de magnificare (50x și 200x), utilizând detectorul de electroni secundari (SE) și detectorul de electroni retrodifuzați (BSE).

4. Analiza factorilor care influențează efectele acoperirilor cu derivați de chitosan asupra proprietăților hârtiei

4.1 Obiectivele studiului și etapele de lucru

Obiectivul general al acestor investigații este de a identifica și cuantifica efectele acoperirilor pe bază de DCh asupra proprietăților hârtiei, luând în considerare factorii de influență determinați de proprietățile hârtiei suport, proprietățile derivaților și metoda de aplicare a acestora la suprafața hârtiei.

Obiectivele derivate:

- Evaluarea eficienței derivaților de chitosan, comparativ cu chitosanul nativ, în dezvoltarea proprietăților de barieră și antimicrobiene ale hârtiei, în relație cu efectele asupra proprietăților de rezistență mecanică;
- Stabilirea relației dintre gramajul acoperirii, variat prin numărul de straturi depuse succesiv la suprafața hârtiei, și proprietățile hârtiei pentru fiecare tip de DCh în scopul identificării raportului optim dintre efecte și gramajul acoperiri;
- Evaluarea eficienței derivaților de chitosan în condițiile corespunzătoare relației optime dintre efecte și gramajul acoperirii, pe hârtie de tipar, ale cărei caracteristici sunt apropiate de cele ale hârtiei suport pentru cretare pe mașina de fabricat hârtie.

Conceptul studiului:

Pentru realizarea obiectivelor stabilite s-au conceput două programe experimentale, în care derivații de chitosan să fie testați pe două tipuri diferite de hârtie suport și la diferite gramaje ale acoperirii, astfel încât să poată fi identificați principalii factori care influențează efectele acestora asupra proprietăților hârtiei.

Primul program experimental a fost proiectat pentru două serii de experimente, utilizând hârtie obținută în laborator numai din celuloză, fără adaos de aditivi. Acest substrat papetar a fost ales pentru a permite înțelegerea interacțiunilor dintre derivații de chitosan și suportul celulozic, fără interferența aditivilor utilizați în mod curent în procesele de fabricare a hârtiei. În prima serie de experimente s-a realizat testarea comparativă a derivaților de chitosan și a chitosanului nativ, prin aplicarea într-un singur strat a soluțiilor de polimer. A doua serie de experimente a avut ca scop evaluarea influenței gramajului acoperirii asupra proprietăților hârtiei, acesta fiind crescut prin numărul de straturi depuse succesiv.

Al doilea program experimental a fost gândit pentru evaluarea efectelor fiecărui derivat de chitosan și a combinațiilor lor, la gramaj constant al acoperirilor multistrat, stabilit ca optim de compromis în studiul de variație a gramajului acoperirii. Ca substrat pentru acoperiri s-a utilizat hârtie de tipar offset.

4.2 Materiale și formule de tratare la suprafață

Hârtie obținută în laborator: hârtie obținută în laborator pe formatorul Rapid-Köthen din amestec de celuloză sulfat înălbătită din rășinoase și foioase, fără adaos de aditivi.

Hârtie de tipar offset: fabricată industrial, cu compoziție complexă constând din fibre celulozice, material de umplere, material de încheiere și alți aditivi.

Formule de tratare la suprafață: În acest program experimental au fost preparate șase formule de tratare (Tabelul 4.3) utilizând derivații ACh, CCh și QCh și cele trei tipuri de chitosan nativ utilizat în sinteza derivaților.

Tabelul 4.3: Caracteristicile formulelor de tratare

Tip polimer	Solvent	Concentrația, g/L	pH
Ch LMW	Soluție acid acetic 0,1 M	5	4,1
Ch MMW		5	4,1
Ch HMW		5	4,1
ACh	Apă distilată	5	6,9
QCh		5	6,8
CCh		5	7,7

4.3 Evaluarea derivaților de chitosan (DCh) pe hârtie fără aditivi

4.3.1 Efectele comparative ale DCh și chitosanului nemodificat

4.3.1.1 Programul experimental

Programul experimental a fost structurat în trei etape principale: prepararea soluțiilor de polimer, aplicarea soluțiilor la suprafața hârtiei, uscarea foilor de hârtie tratată, și evaluarea proprietăților hârtiei, comparativ cu martorul. Formulele de tratare au fost aplicate într-un singur strat pe fiecare față a hârtiei suport pentru a obține acoperiri cu gramajul aproximativ de 0,75g/m²/față.

4.3.1.2 Efectele tipului de acoperire asupra proprietăților de rezistență

Indicele de rezistență la tracțiune–TI: Acoperirile cu Ch nativ au îmbunătățit semnificativ rezistența la tracțiune. Rezultatele sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate și arată că eficiența chitosanului ca aditiv pentru îmbunătățirea proprietăților de rezistență crește cu masa moleculară (Fernandez-Pan, et al., 2010; Parks, et al., 2002).

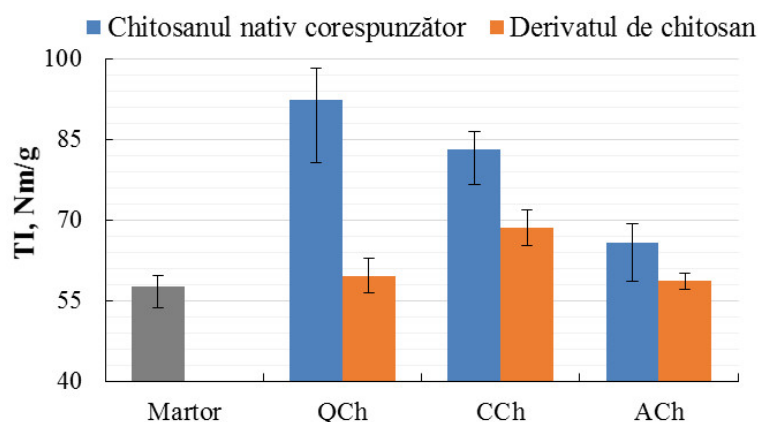


Figura 4.2: Efectul tipului de acoperire asupra indicelui de rezistență la tracțiune (TI).

Față de acoperirile cu Ch, acoperirile cu DCh au produs creșteri mai mici ale TI. Rezultatele indică faptul că modificarea chimică poate reduce eficiența chitosanului ca agent

pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice, în funcție de gradul de substituție, volumul molar al substituentului grefat și impactul condițiilor de reacție asupra gradului de polimerizare. Eficiența redusă a derivatului QCh poate fi explicată prin numărul ridicat de substituenți voluminoși grefați pe catena acestuia, care, prin intermediul împiedicărilor sterice, pot reduce numărul legăturilor de H stabilite cu substratul celulozic.

Numărul de duble îndoiri (Fig. 4.5): Acoperirile cu Ch nativ au produs creșteri de 6-10 ori ale numărului de duble îndoiri, în funcție de masa moleculară a polimerului. Efectul puternic al acoperirilor cu Ch poate fi explicat prin formarea unui film la suprafața hârtiei și prin creșterea plasticității filmelor în atmosfera condiționată, dată fiind sensibilitatea la umiditate a chitosanului.

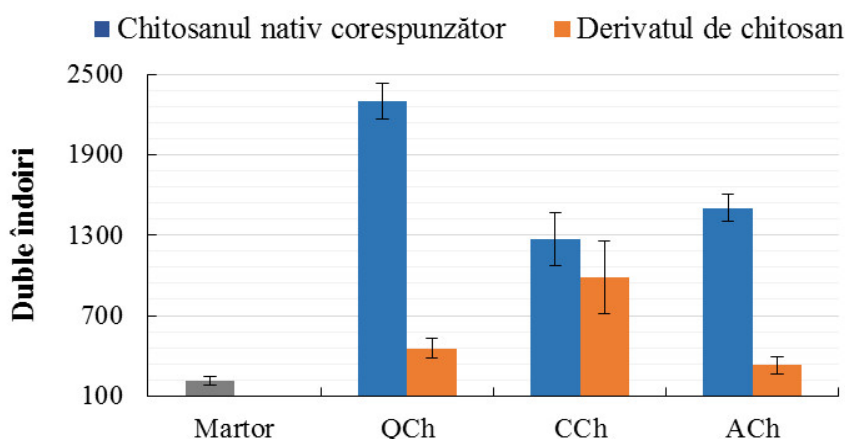


Figura 4.5: Efectul tipului de acoperire asupra rezistenței la duble îndoiri

Tratamentele cu DCh au avut o influență pozitivă apreciabilă asupra rezistenței la duble îndoiri. Cel mai bun rezultat corespunde acoperirilor cu CCh care au produs o creștere de cca. 5 ori a numărului de duble îndoiri. Eficiența mai mare a derivatului CCh se datorează capacității sale de a acoperi uniform suprafața hârtiei, precum și capacității filmului de a absorbi umiditate.

4.3.1.3 Efectele tipului de acoperire asupra proprietăților de barieră la apă

Bariera la apă a fost evaluată prin intermediul indicelui Cobb₆₀. Rezultatele sugerează că gradul de închidere a porilor de la suprafața hârtiei este influențat de viteza de migrare a soluției de polimer în structura internă a acesteia.

Deoarece foile de laborator au structură poroasă și sunt neîncleiate, formulele de tratare pot penetra rapid în structura lor internă. Soluțiile de Ch nativ, care au viscozitate mai mare decât soluțiile de DCh, penetrează mai lent în structura hârtiei și rămân într-o proporție mai mare la suprafață. În cazul soluțiilor de DCh, cantitatea de polimer rămasă la suprafața este insuficientă pentru a contribui la închiderea porilor sau modificarea semnificativă a balanței hidrofil/hidrofob.

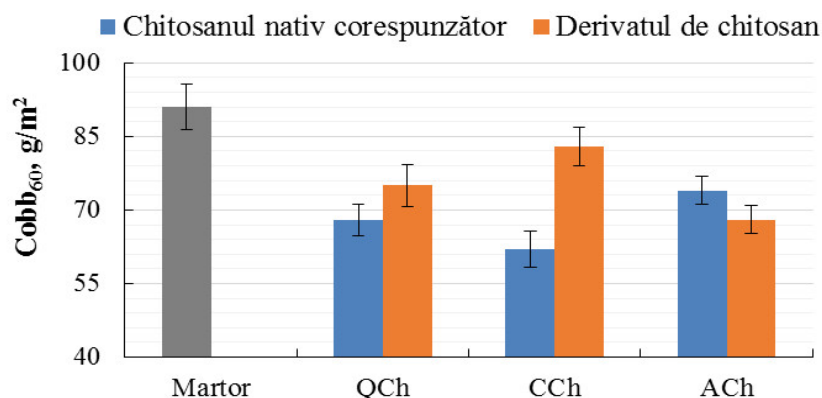


Figura 4.6: Efectul acoperirilor asupra capacității de absorbție a apei.

4.3.1.4 Efectele tipului de acoperire asupra proprietăților de inhibare bacteriană

Capacitatea de inhibare a dezvoltării bacteriene a fost evaluată față de patru tulpini diferite (I₄, II₁, III₃ și IV₂) ale bacteriei gram-pozitive *Bacillus* sp. Rezultatele indică o dezvoltare bacteriană relativ ridicată la suprafața tuturor tipurilor de acoperiri. Totuși, dezvoltarea bacteriană a fost mai redusă în cazul acoperirilor cu DCh comparativ cu chitosanul nemodificat, fără diferențe notabile între cele trei tipuri de derivați (Figura 4.7).

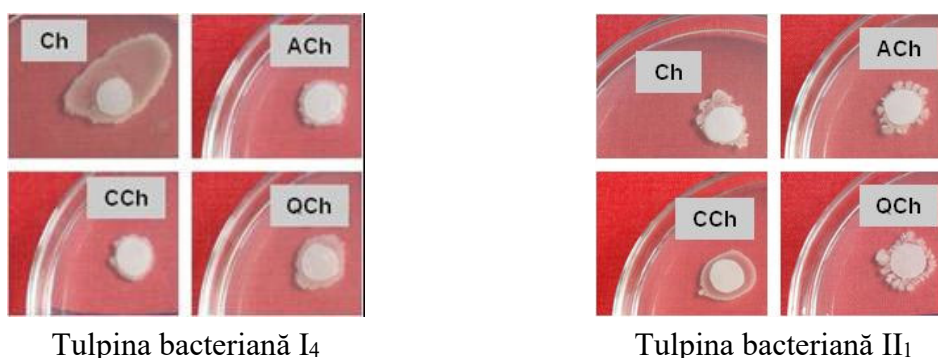


Figura 4.7: Dezvoltarea tulpinilor de *Bacillus* sp. pe diferite tipuri de acoperiri

În literatura de specialitate, proprietățile antibacteriene ale Ch și ale DCh sunt atribuite mai degrabă unui efect bacteriostatic decât bactericid, care implică contactul direct între microorganisme și polimer (Raafat, et al., 2008). Capacitatea de inhibare a dezvoltării microbiene la suprafața hârtiei depinde atât de proprietățile polimerului cât și de continuitatea filmului format. Rezultatele testelor conduc la concluzia că în cazul acoperirilor cu DCh, la gramaj de 0,75g/m², lipsa efectului de inhibare se datorează în principal migrării soluției de polimer în structura hârtiei, fenomen care împiedică formarea unui film uniform la suprafață. Având în vedere acest aspect, următorul program experimental a avut în vedere identificarea gramajului optim pentru obținerea de filme continue.

4.3.2 Influența gramajului acoperirii asupra proprietăților hârtiei

4.3.2.1 Programul experimental

În acest program experimental, gramajul acoperirilor a fost variat prin aplicarea a trei straturi succesive, utilizând soluții concentrație 5 g/L pentru fiecare derivat. După aplicarea

fiecărui strat, foile au fost uscate 10 minute în atmosferă condiționată și apoi 10 minute pe un uscător fotografic, la 60°C. Gramajul total al acoperirilor a variat între 1,9 și 2,27 g/m² pe fiecare față a hârtiei (Tabelul 4.4).

Tabel 4.4: Gramajul acoperirilor, cumulat după fiecare strat.

Tip polimer	Gramajul mediu al acoperirii pe o față , g/m ²		
	1 strat	2 straturi	3 straturi
ACh	0,72	1,42	2,10
QCh	0,74	1,32	1,90
CCh	0,73	1,56	2,27

4.3.2.2 Proprietăți de rezistență mecanică

Figura 4.9 prezintă evoluțiile lucrului mecanic absorbit (TEA) și numărului de duble îndoiri odată cu creșterea gramajului acoperirilor. Rezultatele evidențiază creșteri considerabile ale indicilor de rezistență mecanică ale hârtiei odată cu creșterea gramajului acoperirilor pe CCh și QCh dar, efectele sunt nesemnificative în cazul derivatului ACh.

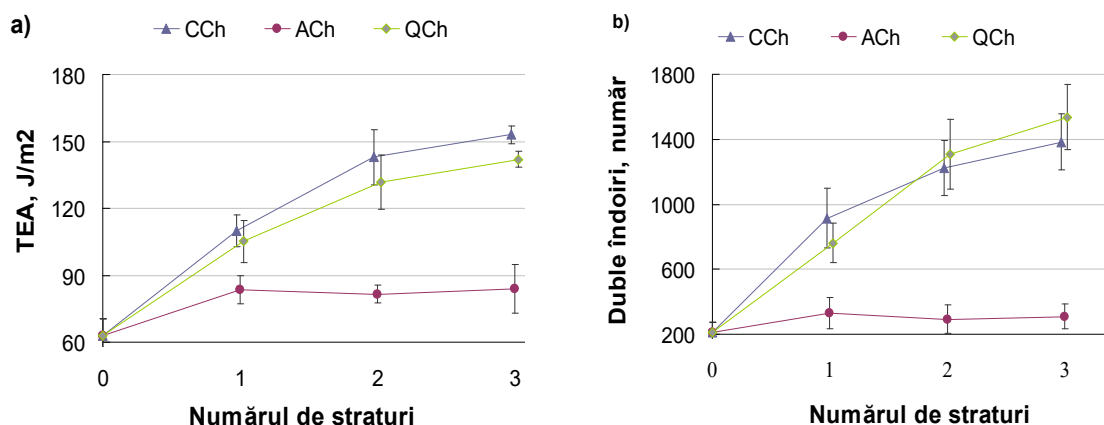


Figura 4.9: Evoluția lucrului mecanic absorbit (a) și numărului de duble îndoiri (b), în funcție de gramajul acoperirii (numărul de straturi) cu diferiți derivați de chitosan.

Eficiența redusă a derivatului ACh asupra indicilor de rezistență mecanică se datorează în primul rând masei moleculare mici. Soluțiile CCh / QCh, cu vâscozități ridicate, au prezentat o rată de migrare mai mică și au format filme continue la suprafața hârtiei, ceea ce a dus la o creștere semnificativă a numărului duble îndoiri.

O informație importantă obținută prin această serie de experimente este aceea că cel de-al treilea strat de CCh sau QCh, care a condus la gramaje totale ale acoperirilor mai mari de 2 g/m², are un eficiență redusă din perspectiva raportului îmbunătățirea indicilor de rezistență/consum specific de polimer (Ciolacu et al., 2017).

4.3.2.3 Proprietăți de barieră la apă

Unghiul de contact: Valoarea unghiului de contact pentru proba martor nu a putut fi înregistrată datorită absorbției rapide a picăturii în structura hârtiei. După depunerea primului strat de DCh, viteza de penetrație a apei s-a redus suficient pentru a permite realizarea măsurătorilor. În figura 4.10 se observă că valoarea unghiului de contact nu este influențată de

numărul de straturi depuse. Acest comportament indică faptul că, încă de la aplicarea primului strat, derivații de chitosan se adsorb pe suprafața fibrelor în măsură suficientă pentru a modifica balanța hidrofil/hidrofob. Acoperirile cu ACh conferă hârtiei caracter puternic hidrofob ($CA=112^\circ$), iar acoperirile cu QCh și CCh rămân hidrofile, dar la un nivel caracteristic acestor derivați.

Capacitatea de absorbție a apei (Fig.4.10b): Odată cu creșterea gramajului acoperirilor, valorile indicelui $Cobb_{60}$ au scăzut semnificativ. Acoperirile cu CCh și QCh, care prezintă caracter hidrofil, respectiv neutru, au produs o scădere ușoară a indicelui Cobb prin închiderea parțială a porilor de suprafață. Derivatul ACh a dezvoltat efectiv o barieră la penetrația a apei, care este reflectată de un indice $Cobb_{60}$ de 6 ori mai mic față de martor, prin reducerea concomitentă a porozității și a energiei libere de suprafață a substratului.

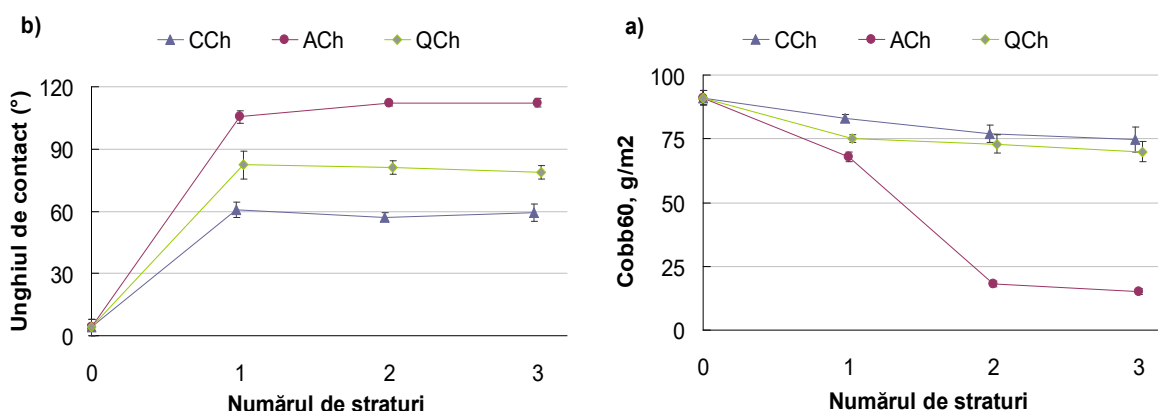


Figura 4.10: Evoluția unghiului de contact (a) și a indicelui de absorbție a apei – $Cobb_{60}$ (b), în funcție de gramajul acoperirii

4.3.2.4 Capacitatea de inhibare a dezvoltării microbiene

Inhibarea dezvoltării bacteriene (Figura 4.11): Dezvoltarea tulpinii de *Bacillus* sp. (gram-pozitivă) a fost influențată atât de gramajul acoperirii, cât și de tipul de DCh. În cazul derivatului ACh, efectul de inhibare nu s-a modificat semnificativ cu creșterea gramajului, în timp ce în cazul derivaților QCh și CCh capacitatea de inhibare bacteriană a crescut după fiecare strat, iar după al treilea strat s-a produs inhibarea totală a dezvoltării tulpinii bacteriene testate. Rezultate confirmă ipoteza conform căreia obținerea unui efect de inhibare a dezvoltării bacteriene este condiționată de formarea unei pelicule uniforme de polimer care să împiedice contactul microorganismelor cu substratul celulozic.

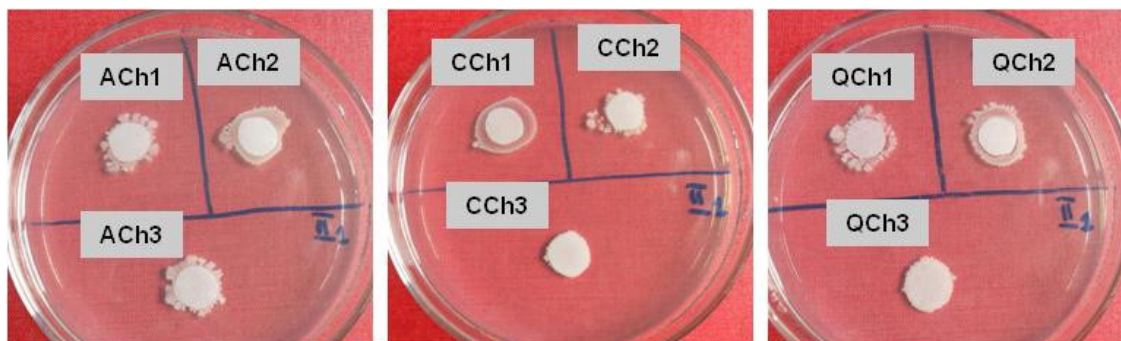


Figura 4.11: Dezvoltarea bacteriei *Bacillus* sp. (tulpina II₁) la suprafața hârtiei "model" acoperită cu cele trei tipuri de derivați de chitosan, aplicați în 1, 2 sau 3 straturi.

4.3.3 Concluzii

4.3.3.1 Evaluarea derivaților de chitosan, comparativ cu chitosanul nativ

Investigațiile realizate în acest studiu au permis evaluarea impactului pe care modificările chimice îl au asupra chitosanului din perspectiva proprietăților peliculogene, a capacității de a stabili interacțiuni cu celuloza și a proprietăților antibacteriene.

Proprietăți de rezistență mecanică: Acoperirile cu DCh îmbunătățesc indicii de rezistență mecanică ai hârtiei dar, într-o măsură mai mică decât chitosanul nativ corespunzător. Rezultatele sugerează că modificarea chimică poate reduce eficiența chitosanului ca agent pentru îmbunătățirea rezistenței, în funcție de gradul de substituție, dimensiunea substituentului grefat și impactul condițiilor de reacție asupra gradului de polimerizare. Dintre cei trei derivați de chitosan, cele mai mari creșteri ale indicilor de rezistență au fost înregistrate în cazul derivatului CCh.

Proprietăți de barieră la apă: Exceptând o scădere ușoară a indicelui Cobb₆₀ (-27%) în cazul derivatului ACh, acoperirile cu Ch sau DCh nu au redus semnificativ capacitatea de absorbție a apei. Rezultatele arată că în cazul hârtiei obținută în laborator fără aditivi, aplicarea polimerului într-un singur strat nu conduce la formarea unor pelicule de polimer la suprafața hârtiei, deoarece cea mai mare parte a polimerului migrează în porii interni.

Proprietăți antibacteriene: Testele de inhibare a dezvoltării bacteriene au arătat că acoperirile cu derivații de chitosan (DCh) au un efect de inhibare ceva mai bun decât chitosanul nativ, fără diferențe notabile între cei trei derivați (ACh, CCh și QCh). Totuși, niciuna dintre acoperiri nu a prevenit dezvoltarea bacteriană, demonstrând și în acest caz că migrarea rapidă a polimerului în porii interni nu permite formarea unui film continuu la suprafața hârtiei.

4.3.3.2 Influența gramajului acoperirii cu DCh asupra proprietăților hârtiei

Proprietățile de rezistență mecanică ale probelor tratate cu CCh și QCh s-au îmbunătățit considerabil odată cu creșterea gramajului acoperirii. Rezultatele au demonstrat că la aplicarea stratificată, migrarea polimerului are loc în principal la primul strat și se reduce la aplicarea următoarelor straturi, favorizând formarea unei pelicule continue la suprafață. Primul strat de polimer interacționează cu substratul celulozic și contribuie la îmbunătățirea substanțială a rezistenței la tracțiune, iar următoarele straturi, care formează o peliculă de polimer la suprafața hârtiei, contribuie în principal la îmbunătățirea rezistenței la îndoire.

Proprietăți de barieră la apă: Creșterea gramajului acoperirii au determinat mărirea unghiului de contact și reducerea indicelui Cobb₆₀ pentru fiecare DCh. Însă, numai acoperirile cu ACh au dezvoltat efectiv un efect de barieră la apă, producând o scădere de 80% a indicelui Cobb. Rezultatele demonstrează că derivatul ACh are capacitate de hidrofobizare și poate funcționa eficient ca agent de încheiere.

Proprietăți de inhibare a dezvoltării microbiene: Efectul antibacterian al acoperirilor cu DCh s-a accentuat odată cu creșterea numărului de straturi depuse. La gramajul maxim al acoperirii, derivații QCh și CCh au inhibat complet dezvoltarea tulpinii *Bacillus* II₁. Așadar, derivații de chitosan studiați au caracter inhibitor față de bacteriile gram pozitive și pot conferi proprietăți de barieră antibacteriană substraturilor celulozice.

4.4 Evaluarea derivaților de chitosan pe hârtie de tipar

4.4.1 Programul experimental

Acest studiu a vizat identificarea combinațiilor optime ale derivaților de chitosan, care să conducă la îmbunătățirea proprietăților de barieră și a celor de rezistență mecanică ale hârtiei, simultan cu dezvoltarea activității antimicrobiene. Programul experimental a fost conceput pe baza rezultatelor studiului realizat pe hârtie de laborator (subcapitolul 4.3), și anume: ○ aplicarea multistrat a derivaților de chitosan reduce migrarea polimerului în masa hârtiei și crește eficiența utilizării acestora din perspectiva raportului cost/efecte; cel de al treilea strat nu contribuie consistent la îmbunătățirea proprietăților hârtiei și gramajul acestui strat diferă mult de la un derivat de chitosan la altul.

Programul experimental (Fig. 4.12) a inclus acoperiri în 2 straturi, la gramaj constant, de $1 \pm 0,05 \text{ g/m}^2/\text{față}$, utilizând același derivat în ambele straturi (ACh/ACh, CCh/CCh, și QCh/QCh) sau combinații de doi derivați care utilizează derivatul alchilat (ACh) în stratul exterior (CCh/ACh și QCh/ACh).

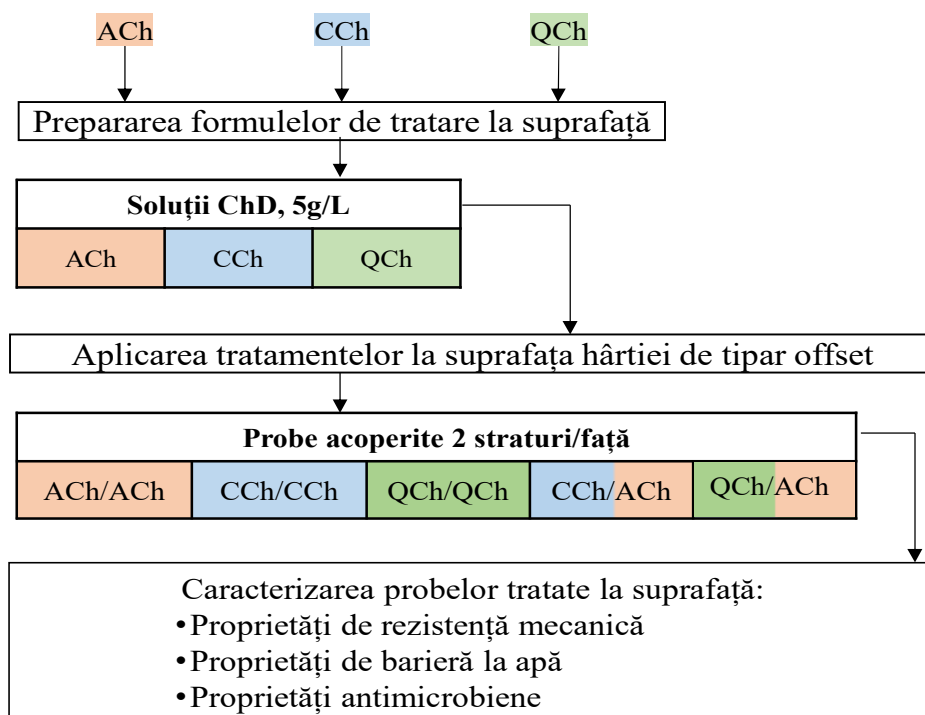


Figura 4.12: Programul experimental pentru testarea DCh pe hârtie de tipar.

4.4.2 Proprietăți de rezistență mecanică și deformare

4.4.2.1 Lucrul mecanic absorbit la rupere prin solicitări de tracțiune (TEA)

Comparativ cu hârtia martor, acoperirile omogene cu CCh și QCh au produs creșteri semnificative ale TEA pe ambele direcții ale hârtiei (Fig. 4.13). Creșterile de cca. 90% sunt sensibil mai mari decât în cazul hârtiei de laborator, când la același gramaj al acoperirii (1g/m^2), TEA a crescut numai cu 35% (Fig. 4.9). De asemenea, se observă că înlocuirea unui strat de CCh sau QCh cu ACh a condus la indici TEA mai mari decât media acoperirii

omogene cu ACh. Aceste rezultate sugerează interacțiuni sinergice între derivații de chitosan combinați în cele două straturi.

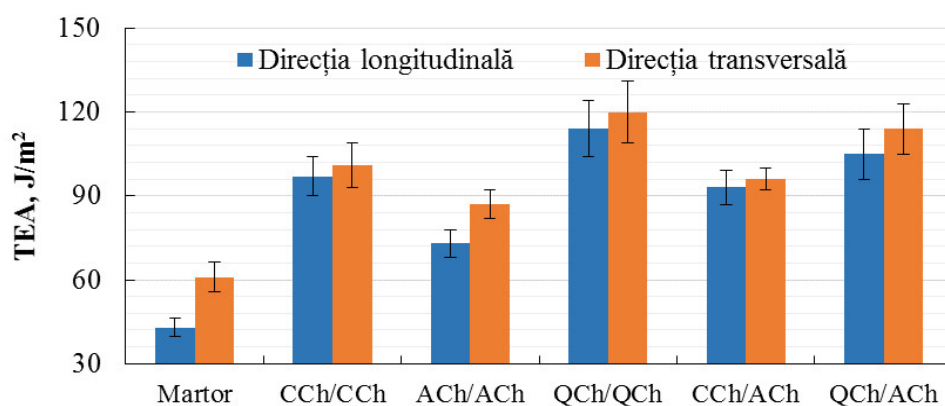


Figura 4.13: Efectul tipului de acoperire cu DCh asupra energiei absorbite la rupere (TEA).

Îmbunătățirea eficienței DCh ca aditivi de creștere a rezistenței la tracțiune, comparativ cu rezultatele obținute pe foi de laborator, se datorează unei migrări mai reduse a polimerului în structura hârtiei și realizarea unei acoperiri mai complete. Imaginile SEM din Fig. 4.14 demonstrează formarea unui film continuu pe suprafața hârtiei, în special în cazul acoperirilor cu CCh.

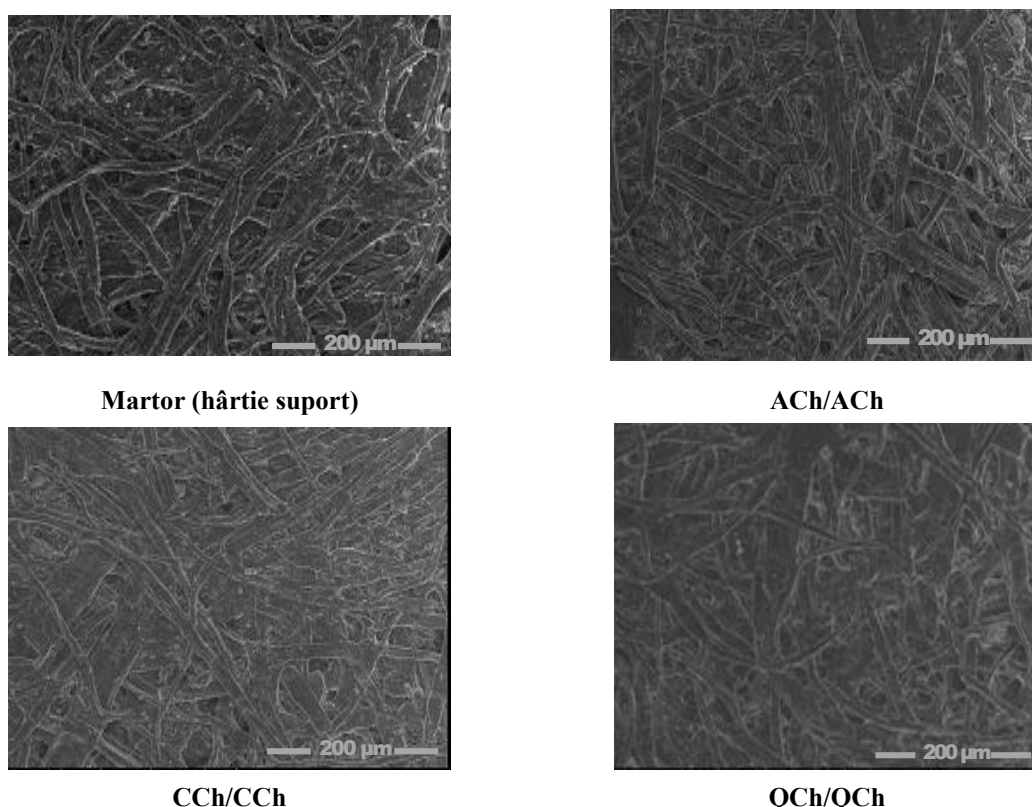


Figura 4.14: Imaginile SEM (x500) ale hârtiei suport și ale probelor cu două straturi de DCh

Migrarea scăzută a soluției de polimer în porii interni a însemnat realizarea unui număr mai mic de legături interfibrilare prin intermediul lanțurilor de polimer și respectiv, o

rigidizare mai redusă a structurii hârtiei care a condus la îmbunătățirea alungirii la rupere și, respectiv, la creșterea TEA (Ciolacu et al., 2017; Balan et al., 2015).

4.4.3 Proprietăți de barieră la apă

Proprietățile de barieră la apă au fost evaluate prin măsurarea unghiului de contact și a indicelui Cobb₆₀. Rezultatele obținute sunt reprezentate grafic în figurile 4.16 și 4.17.

Derivatul ACh aplicat singur sau ca al doilea strat în combinație cu CCh sau QCh a produs un nivel ridicat de încliere a hârtiei: unghiul de contact (Fig. 4.16) a crescut de la 97° la 120° și indicele Cobb₆₀ (Fig. 4.17) a scăzut de la 51 la 15 g/m², valoare caracteristică hârtiilor puternic încliate.

Acoperirile omogene pe bază de CCh sau QCh au prezentat o hidrofilie mai mare comparativ cu hârtia martor: unghiul de contact a scăzut de la 97° la 75° pentru CCh și la 83° pentru QCh; indicele Cobb₆₀ a crescut de la 51 la 80 g/m² pentru CCh și la 69 g/m² pentru QCh. În condițiile în care stratul de acoperire are caracter hidrofil și hidrosolubil, la contactul cu apa acesta suferă un proces de umflare, iar creșterea indicelui Cobb₆₀ se datorează apei reținute în structura acestuia.

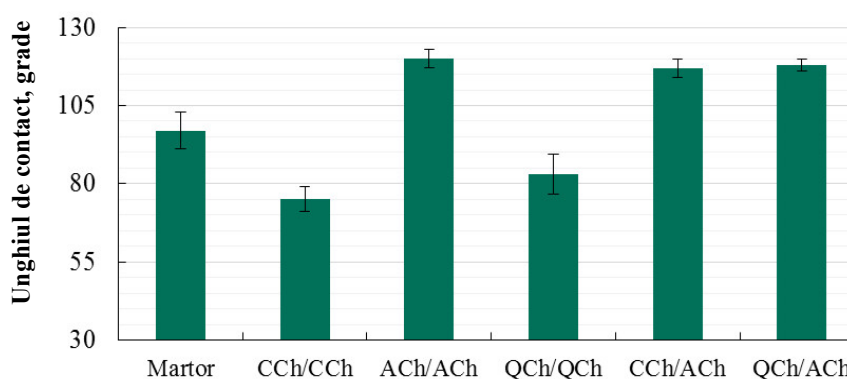


Figura 4.16: Efectul tipului de acoperire cu DCh asupra unghiului de contact cu apa.

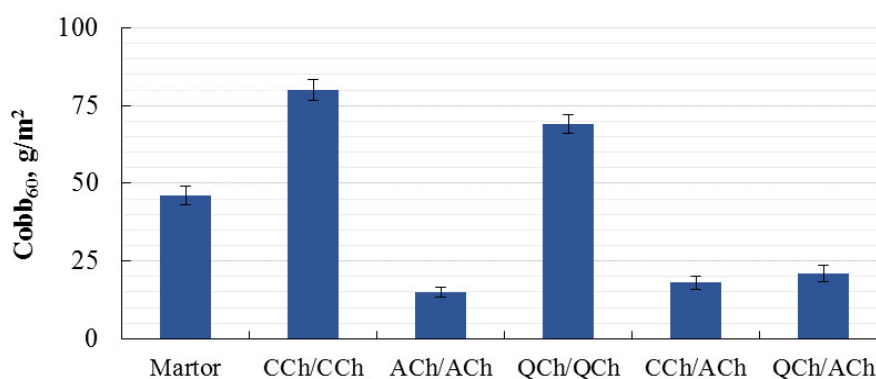


Figura 4.17: Efectul tipului de acoperire cu DCh asupra capacității de absorbție a apei

Cel mai important rezultat al acestor investigații este faptul că efectul de hidrofobizare al ACh nu este influențat semnificativ de tipul de substrat: valorile unghiului de contact și ale indicelui Cobb₆₀ au fost similare atât pentru acoperirile ACh/ACh realizate pe foi de laborator (Ciolacu et al., 2017; Bobu et al., 2015; Lupei et al., 2012).

4.4.4 Proprietăți antimicrobiene

4.4.4.1 Activitatea antibacteriană

În cazul acoperirilor cu DCh realizate pe hârtie de tipar microorganismele test au inclus și o bacterie gram-negativă (*Pseudomonas* sp) alături de cea gram-pozitivă (*Bacillus* sp). Activitatea antibacteriană a acoperirilor a fost evaluată prin gradul de dezvoltare a culturilor bacteriene pe suprafața hârtiei acoperite, comparativ cu proba martor (Tabelul 4.7).

Tabel 4.7: Dezvoltarea culturilor bacteriene pe suprafața hârtiei

Tipul de acoperire	<i>Bacillus</i> sp.	<i>Pseudomonas</i> sp.
Martor	+++	+++
ACh/ACh	+--	---
QCh/QCh	---	---
CCh/CCh	+--	---
QCh/ACh	---	---
CCh/ACh	+--	---
<i>Legenda:</i> dezvoltare foarte bună +++; dezvoltare slabă +--; absența dezvoltării ---		

Ambele tipuri de bacterii s-au dezvoltat foarte bine pe probele martor, în timp ce pe filmele de DCh inhibarea dezvoltării a fost evidentă, în special pentru specia de bacterie gram-negativă. Sporii de *Bacillus* sp. s-au dezvoltat și pe probele acoperite, cu excepția acoperirii omogene QCh/QCh și a acoperirii QCh/ACh. Aceste rezultate indică faptul că mecanismele de inhibare bacteriană diferă în funcție de tipul de derivat de chitosan.

În cazul bacteriilor gram-negative, sarcina negativă a peretelui celular conduce la o adsorbție și o adeziune puternică la suprafața acoperirilor încărcate cationic (Chiu et al., 2007). Astfel, se poate explica eficiența ridicată a DCh în cazul culturilor de *Pseudomonas*. În cazul bacteriei gram-pozitive mecanismul de inhibare este mai complex, presupunându-se că atașamentul bacteriei de suprafața filmului se poate realiza prin intermediul acidului lipoteicoic (Raafat & Sahl, 2009). Acest tip de mecanism poate explica inhibarea totală a dezvoltării bacteriei *Bacillus* sp. în cazul acoperirilor QCh/QCh și QCh/ACh, deoarece azotul cuaternar are capacitate de complexare cu acidul lipoteicoic (Bobu et al., 2016a).

4.4.4.2 Activitatea antifungică

Testarea activității antifungice s-a realizat prin metoda pulverizări (A) și prin metoda inundării (B), față de *Penicillium* sp.1 și *Penicillium* sp.4, iar rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.8.

În cazul acoperirilor omogene, derivații CCh și QCh au inhibat parțial dezvoltarea fungilor, conform rezultatelor obținute prin ambele metode. În schimb, acoperirile omogene cu ACh au condus la inhibare parțială în cazul metodei A și la inhibare totală în cazul metodei B, pentru ambele tulpini de fungi testate. Rezultatele obținute prin metoda inundării evidențiază efectul antifungic puternic al derivatului ACh, atât în acoperiri omogene

ACh/ACh, cât și în acoperiri combinate CCh/ACh și QCh/ACh. Activitatea antifungică a ACh-lui se datorează atât caracterului hidrofob, cât și densității de sarcină cationică.

Tabel 4.8: Gradul de acoperire cu fungi pentru diferite acoperiri cu DCh

Tip de acoperire	Gradul de acoperire cu fungi, %			
	<i>Penicillium</i> sp.1		<i>Penicillium</i> sp.4	
	Metoda A	Metoda B	Metoda A	metoda B
Martor	100	25-30	100	35-40
ACh/ACh	68	0	85	0
QCh/QCh	79	8	60	20
CCh/CCh	97	6	98	30
QCh/ACh	74	0	73	0
CCh/ACh	84	0	96	0

Legenda: Metoda A – inoculare conidii prin pulverizare; Metoda B – inoculare conidii prin inundare

4.4.5 Concluzii

Proprietăți de rezistență mecanică: Indicii de rezistență mecanică ai hârtiei de tipar au înregistrat creșteri în cazul acoperirilor omogene pe bază de CCh sau QCh, care raportate la hârtia martor (neacoperită) au fost semnificativ mai mari decât pentru hârtia de laborator. Îmbunătățirea eficienței acestor derivați în cazul hârtiei de tipar se datorează în principal reducerii migrării soluției de polimer în structura internă a hârtiei, care conduce la: reducerea gradului de rigidizare a structurii hârtiei datorită formării unui număr mai mic de legături interfibrilare, efect ce se reflectă în creșterea alungirii la rupere și energiei absorbite la rupere.

Proprietăți de barieră la apă: Acoperirile omogene pe bază de QCh sau CCh au mărit hidrofilia suprafeței hârtiei și au condus la creșteri importante ale indicelui Cobb₆₀. Efectele sunt opuse celor observate la aplicarea derivaților pe foi de laborator, deoarece hârtia de tipar reține la suprafață o cantitatea mai mare de polimer, care are caracter hidrofil și hidrosolubil. Derivatul ACh a produs hidrofobizarea suprafeței hârtiei și a redus consistent capacitatea de absorbție a apei. Rezultatele arată că efectul de hidrofobizare al ACh-ului nu este influențat de tipul de substrat și poate fi utilizat în combinație cu derivații CCh și QCh pentru a optimiza relația dintre proprietățile de barieră la apă și indicii de rezistență mecanică.

Proprietăți de inhibare microbială: Toate tipurile de acoperiri au produs inhibarea completă a bacteriilor gram-negative, în timp ce dezvoltarea bacteriilor gram-pozitive a fost inhibată total numai de acoperirile QCh/QCh și QCh/ACh. Rezultatele arată că mecanismul de inhibare diferă în funcție de tipul de DCh și specia de bacterie, ceea ce conduce la concluzia ca formula de acoperire trebuie adaptată la domeniul de utilizare a hârtiei. În urma testării activității antifungice, unde derivatul ACh a inhibat complet dezvoltarea ambelor tulpini testate iar derivații CCh și QCh au produs efecte de inhibare parțială, s-a demonstrat importanța interacțiunilor hidrofobe în mecanismul de inhibare a fungilor.

5: Aplicații ale derivaților de chitosan (DCh) în realizarea proprietăților de barieră ale hârtiei pentru ambalaje alimentare

5.1 Acoperiri compozite pe bază de DCh și celuloză microfibrilată

5.1.2 Obiectivele studiului și programul experimental

Obiectivul principal al acestor investigații este de a evalua potențialul de aplicare al derivaților hidrosolubili de chitosan în diferite formule compozite cu celuloza microfibrilată pentru dezvoltarea proprietăților de barieră la umiditate și gaze pentru hârtii de ambalaj.

Obiectivele specifice vizează: evaluarea proprietăților de barieră și de rezistență mecanică ale hârtiei acoperite cu derivați de chitosan în formule monocomponent; evaluarea proprietăților de barieră și de rezistență mecanică ale hârtiei acoperite cu filme compozite și stratificate pe bază de derivați de chitosan și celuloză microfibrilată.

5.1.2.1 Materiale și formule de acoperire

Substratul papetar: Carton solid (Ensocoat®), prezentat în subcapitolul 3.1.2

Materiale utilizate în formulele de tratare la suprafață: N-O-carboximetil chitosan (CCh); N-alkil-chitosan (ACh); chitosan cuaternizat (QCh); suspensie MFC.

Tabelul 5.1: Compoziția formulelor de tratare la suprafață

Polimer	Formula de tratare la suprafață	Conținut substanță uscată, %		
		DCh	MFC	Total
CCh	Soluție CCh	1	-	1
	Dispersie CCh+MFC	0,66	0,66	1,33
ACh	Soluție ACh	1	-	1
	Dispersie ACh+MFC	0,66	0,66	1,33
QCh	Soluție QCh	1	-	1
	Dispersie QCh+MFC	0,66	0,66	1,33
MFC	Suspensie MFC	-	2	2

5.1.2.3 Tipuri de acoperiri realizate cu formule mono sau bi-component

Prin aplicarea formulelor de tratare monocomponent și bicomponent, descrise mai sus, s-au realizat următoarele tipuri de acoperiri (Fig.5.4), cu gramajul de $2 \pm 0,1 \text{ g/m}^2$:

- **Acoperiri omogene**, realizate prin tratare la suprafață cu soluții **ACh**, **CCh** și **QCh** și respectiv, suspensie de **MFC**;
- **Acoperiri compozite**, realizate prin tratare la suprafață cu dispersii **ACh+MFC**, **CCh+MFC**, **QCh+MFC**;
- **Acoperiri stratificate**, realizate prin aplicarea unui strat de bază din MFC și un strat superior din DCh (**MFC/ACh**, **MFC/CCh**, **MFC/QCh**).

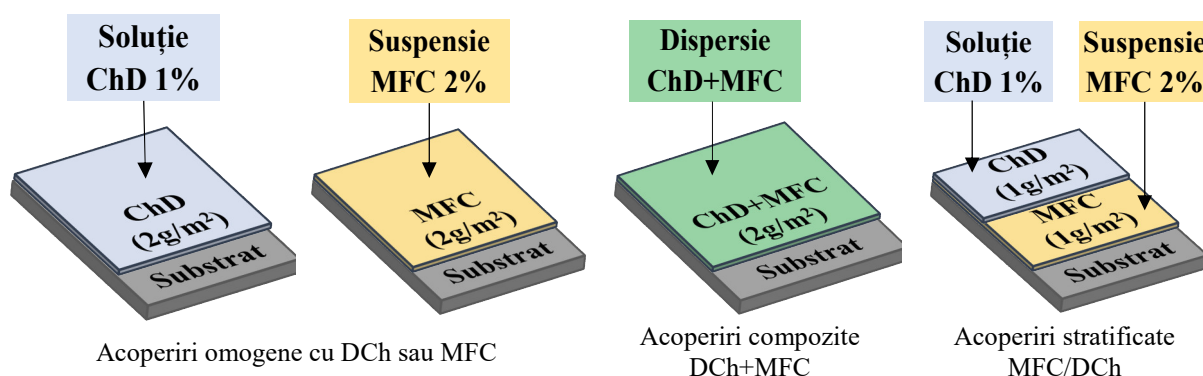


Figura 5.4: Reprezentarea grafică a tipurilor de acoperiri

5.1.4 Proprietăți de barieră la gaze și vapori de apă

5.1.4.1 Permeabilitatea la aer (P_{aer})

Rezultatele testelor de permeabilitate la aer (Fig. 5.6) confirmă proprietățile peliculogene ale derivaților CCh și QCh, atât în acoperiri omogene, cât și în acoperiri compozite sau stratificate. Permeabilitatea la aer a scăzut până la valori mai mici decât limita inferioară de detecție a metodei de măsură ($P_{\text{aer}} < 0,2 \text{ nm/Pa}\cdot\text{s}$ sau $P_{\text{aer}} < 0,2 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{kPa}\cdot\text{s}$).

Acoperirile omogene pe bază de MFC sau ACh au avut un efect moderat, producând o reducere de 25% și respectiv, 55% a permeabilității la aer. Dar, efectul ambilor aditivi (MFC și ACh) se îmbunătățește consistent când sunt utilizați în formule compozite sau stratificate.

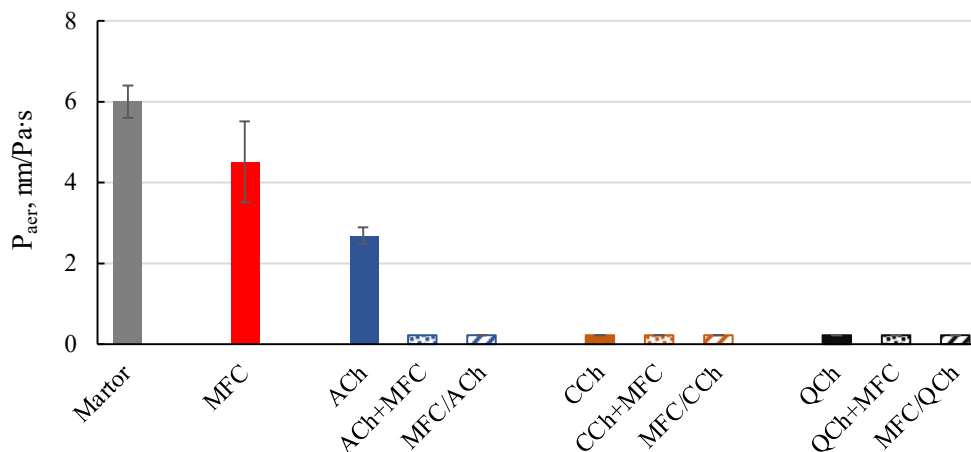


Figura 5.6: Efectul diferitor tipuri de acoperiri asupra permeabilității la aer.

Măsurătorile de permeabilitate la aer au oferit o imagine de ansamblu asupra eficienței formulelor de tratare la suprafață, însă nu au permis evaluarea comparativă și identificarea formulei de tratare care oferă cel mai intens efect de barieră la aer. Totuși, aceste rezultate sunt importante deoarece arată că formulele analizate pot constitui o bază de studiu pentru dezvoltarea de barieră la alte gaze (spre exemplu oxigen) care sunt mai greu de realizat.

5.1.4.2 Viteza de transmisie a oxigenului (OTR)

Pentru evaluarea vitezei de transmisie a oxigenului, au fost selectate probele cu $Paer < 0,2 \text{ nm/Pa}\cdot\text{s}$. Totuși, indiferent de tipul acoperirii, valoarea OTR a depășit limita superioară de detecție a metodei de măsurare ($OTR > 10000 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{zi}$ sau $OTR > 0,116 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{s}$). Rezultatele obținute conduc la concluzia că masa acoperirilor este insuficientă pentru a închide complet porii de suprafață ai substratului, această ipoteză fiind confirmată prin analiză microscopică. Micrografiile SEM au relevat prezența a trei tipuri de defecte în structura acoperirilor: micropori, microfisuri și distribuția neuniformă a celulozei microfibrilate în structura filmelor compozite (Fig.5.7). Aeste rezultate au confirmat pentru că pentru dezvoltarea barierei la oxigen este necesară creșterea grosimii și a uniformității acoperirii (Balan et al., 2015).

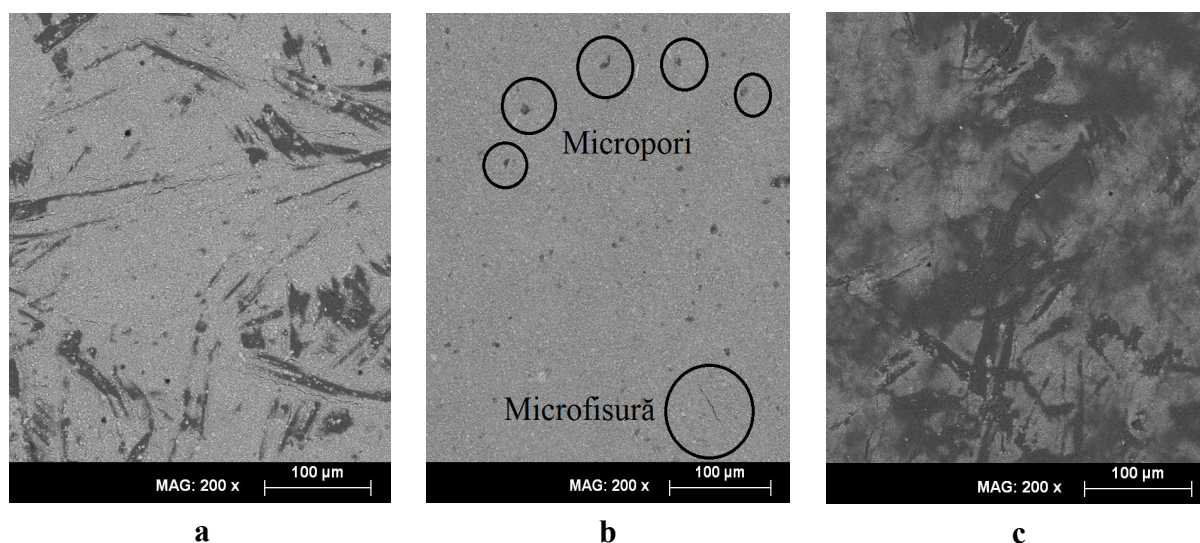


Figura 5.7: Micrografii SEM-BSE: a) carton Ensocoat netratat; b) acoperire omogenă cu CCh; c) acoperire compozită CCh+MFC

5.1.4.3 Viteza de transmisie a vaporilor de apă (WVTR)

Rezultatele prezentate în Figura 5.8 arată că WVTR variază în limite largi în funcție de tipul de derivat de chitosan și metoda de combinare a acestora cu celuloză microfibrilată. Reducerile cele mai mari ale WVTR corespund acoperirilor omogene cu ACh și CCh.

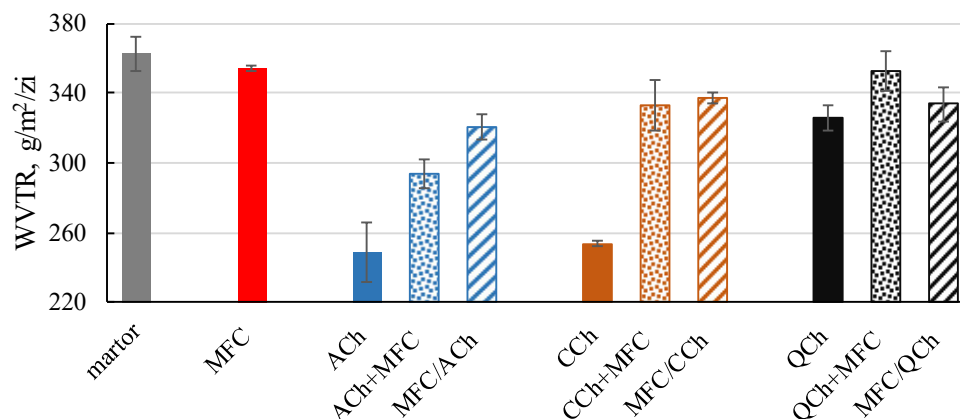


Figura 5.8: Viteza de transmisie a vaporilor de apă a probelor acoperite cu diferite formule

În cazul derivatului ACh, reducerea WVTR se datorează în principal caracterului hidrofob al filmului de la suprafață, dar și al peliculei de la suprafața porilor interiori, datorată migrării polimerului la aplicarea primului strat (Ciolacu et al., 2017). În cazul derivatului CCh, care are caracter puternic hidrofil, reducerea WVTR poate fi atribuită doar închiderii porilor de suprafață ai substratului, ceea ce indică capacitatea acestuia de a forma filme uniforme și cu structură compactă chiar și la gramaje mici ale acoperirii.

Reprezentarea grafică a relației dintre unghiul de contact (CA) și viteza de transmisie a vaporilor de apă (WVTR) pentru acoperiri pe bază de ACh (Fig.5.9.a) și respectiv pe bază de CCh (Fig.5.9.b) susține ipoteza că cei doi derivați produc aceeași reducere a WVTR prin mecanisme diferite: derivatul ACh prezintă proprietăți peliculogene inferioare derivatului CCh (vezi valorile P_{aer} , marcate la acoperirile omogene), dar peliculele au caracter hidrofob.

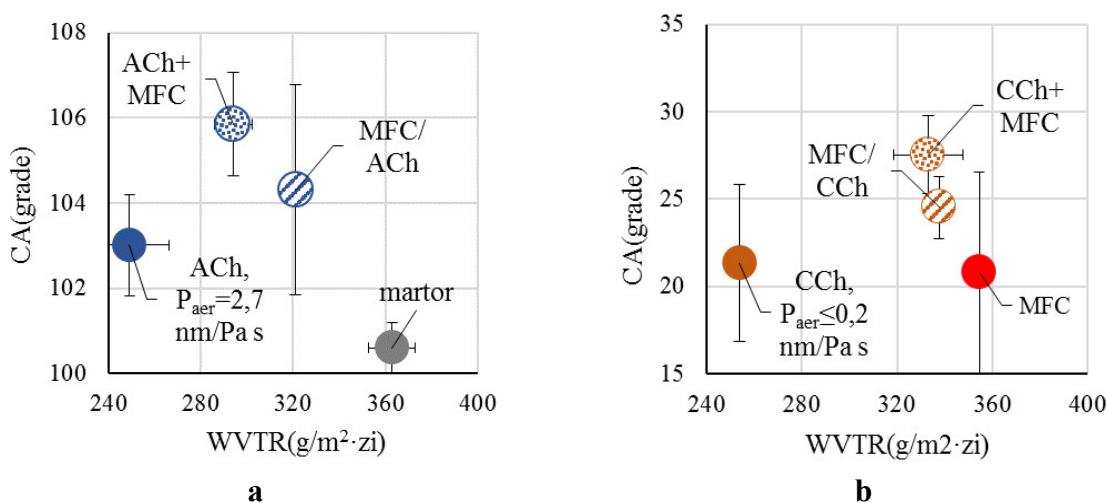


Figura 5.9: Reprezentare grafică a relației dintre unghiul de contact (CA) și viteza de transmisie a vaporilor de apă (WVTR) pentru: a) acoperiri pe bază de ACh; b) acoperiri pe bază de CCh.

5.1.5 Proprietăți de barieră la apă

Cartonul folosit ca substrat pentru realizarea acoperirilor prezintă caracter hidrofob ($CA=100,6\pm0,6^\circ$) și grad mediu de înclieare ($Cobb_{60}=26 \pm 1,9 \text{ g/m}^2$). Datorită acestor caracteristici, substratul limitează penetrația formulelor de tratare în structura sa internă. În cazul de față, acest efect este esențial pentru obținerea unor acoperiri uniforme.

Unghiul de contact (CA): Valorile unghiului de contact cu apa la suprafața probelor acoperite sunt prezentate în Figura 5.10. Datorită caracterului său hidrofob, derivatul ACh a produs o creștere ușoară a CA (2,5-5%) atât în acoperiri omogene cât și în acoperiri compozite sau stratificate. În opoziție, toate acoperirile bazate pe CCh și/sau MFC, au prezentat caracter puternic hidrofil, producând o scădere a CA cuprinsă între 73 și 80%.

Pentru fiecare derivat de chitosan, valorile CA au fost cuprinse într-un interval îngust, indiferent de tipul acoperirii. Faptul că prezența MFC nu a influențat semnificativ caracterului hidrofil/hidrofob al acoperirilor conduce la concluzia că derivații de chitosan se adsorb pe suprafața microfibrilelor de celuloză în măsură suficientă pentru a modifica proprietățile de suprafață ale acestora.

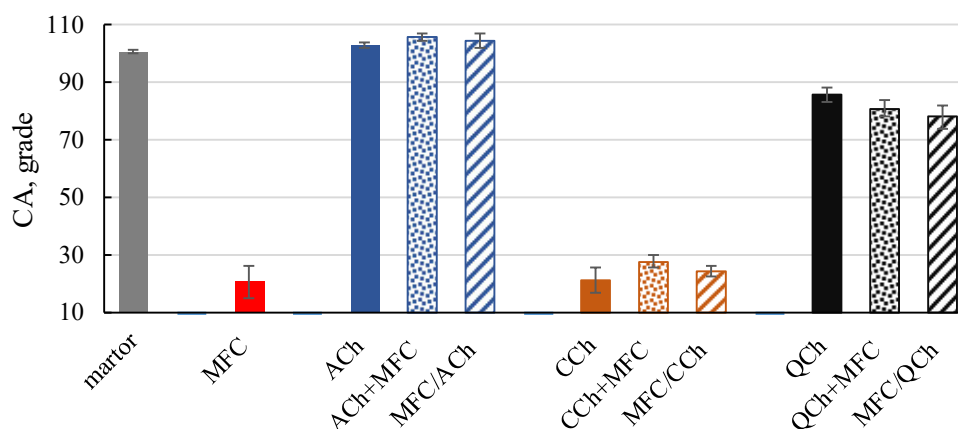


Figura 5.10: Unghiul de contact față de apă al suprafeței probelor acoperite cu diferite formule

Indicele de absorbție a apei (Cobb₆₀): Valorile indicelui Cobb₆₀ al probelor tratate la suprafață cu diferite formule de acoperire sunt prezentate în Figura 5.11. Acoperirile pe bază de ACh au redus valoarea indicelui Cobb₆₀ cu 26,5%, 10,5%, respectiv 5,5%. Dar, toate acoperirile pe bază de CCh, QCh sau MFC au condus la creșteri ale indicelui Cobb₆₀, în funcție de caracterul lor hidrofil.

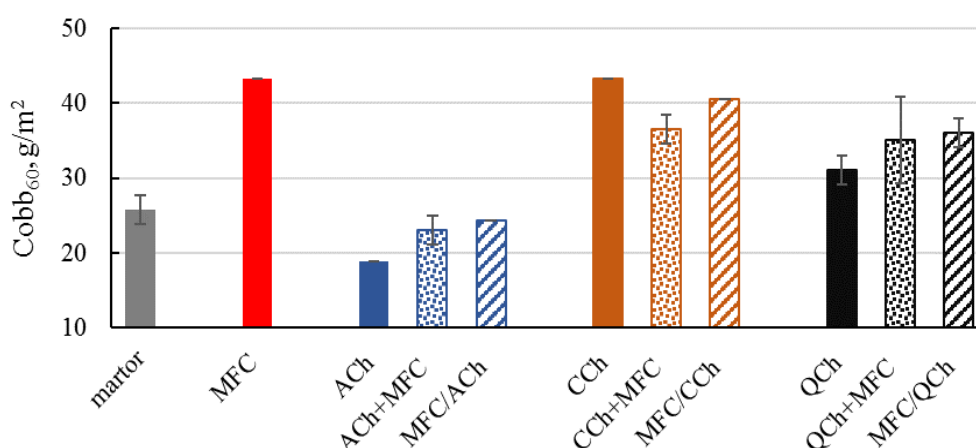


Figura 5.11: Capacitatea de absorbție a apei a probelor acoperite cu diferite formule.

În cazul acoperirilor bazate pe ACh și QCh se remarcă faptul că prezența MFC conduce la creșterea capacității de absorbție a apei. Acest comportament este amplificat de distribuția neuniformă a micro fibrilelor de celuloză în structura filmelor (figura 5.9)

5.1.7 Concluzii

5.1.7.1 Proprietăți de barieră la apă

Acoperirile cu filme omogene (DCh sau MFC) au prezentat diferențe substanțiale din punct de vedere al proprietăților de barieră la apă, care sunt determinate de caracterul hidrofil/hidrofob al materialului de acoperire. Derivatul ACh a produs hidrofobizarea suprafeței cartonului, atât în acoperiri omogene cât și în combinație cu MFC. Astfel, s-a concluzionat că toate acoperirile pe bază de ACh conduc la creșterea unghiului de contact și la scăderea indicelui Cobb₆₀, în timp ce CCh-ul și QCh-ul formează filme cu caracter hidrofil.

Celuloza microfibrilată nu a influențat semnificativ valorile unghiului de contact pentru acoperirilor compozite sau stratificate. Acest fapt conduce la concluzia că derivații de chitosan se adsorb pe suprafața microfibrilelor și reduc energia liberă de suprafață a acestora.

5.1.7.2 Proprietăți de barieră la gaze

Viteza de transmisie a oxigenului: În condițiile experimentale ale acestui studiu (gramajul redus al acoperirilor, $\sim 2\text{g/m}^2$), permeabilitatea la oxigen a probelor tratate la suprafață s-a situat peste limita superioară de detecție a metodei de măsurare utilizate. Totuși, acest rezultat nu exclude capacitatea derivaților de chitosan de a dezvolta efecte de barieră față de oxigen, ci indică necesitatea realizării de acoperiri cu gramaj mai mare, așa cum se specifică și în majoritatea studiilor raportate de literatura de specialitate.

Permeabilitatea la aer: În cazul permeabilității la aer, situația este inversă, valorile măsurate pe hârtia tratată la suprafață, fiind situate la limita inferioară a intervalului de detecție al metodei. Exceptând acoperirile omogene cu ACh (-50% AP), toate tratamentele au redus permeabilitatea Bendtsen până la valori nedetectabile.

Viteza de transmisie a vaporilor de apă: Acoperirile omogene cu ACh și CCh au produs o scădere de 30% a permeabilității la vaporii de apă. În cazul derivatului CCh acest efect se datorează structurii uniforme și compacte a filmelor, iar în cazul derivatului ACh, reducerea WVTR se datorează în principal conținutului de grupe hidrofobe. Toate acoperirile DCh+MFC și MFC/DCh au avut valori mai mari ale WVTR față de acoperirile omogene cu DCh, ceea ce indică faptul că acoperirile compozite și stratificate au porozitate mai mare.

Concluzia generală a acestui studiu este că pentru a obține rezultate concludente privind capacitatea DCh de a dezvolta efecte de barieră este necesară utilizarea unui substrat a cărui porozitate inițială să favorizeze reducerea progresivă a permeabilității la aer prin acoperiri cu gramaj crescător. Astfel pot fi puse în evidență proprietățile peliculogene ale derivaților și poate fi identificat gramajul minim pentru care se produce închiderea completă a porilor de la suprafața hârtiei.

5.2 Acoperiri compozite pe bază de DCh și oxid de zinc (ZnO)

5.2.2 Obiectivele studiului și programul experimental

Obiectivul general al acestui studiu a vizat evaluarea potențialului de utilizare a oxidului de zinc în formule compozite pe bază de derivați de chitosan pentru obținerea de hârtie cu barieră la grăsimi și proprietăți antimicrobiene.

Obiectivele specifice au fost:

- Analiza compatibilității oxidului de zinc cu derivații de chitosan în soluții apoase și identificarea parametrilor optimi ai procesului de tratare la suprafață pentru sortimentul de hârtie suport utilizat în acest studiu;
- Evaluarea efectelor formulelor de acoperire pe bază de derivați de chitosan/chitosan și oxid de zinc asupra proprietăților de barieră ale hârtiei.

5.2.2.2 Materiale utilizate și structura programului experimental

Hârtie de birou satinată (Canon Top Colour 90g/m²), ca suport pentru aplicarea formulelor de acoperire;

Materiale pentru formule de acoperire: chitosan de masă moleculară medie (Ch), carboximetil chitosan (CCh), alchil-chitosan (ACh), chitosan cuaternizat (QCh), și oxid de zinc.

Etapele programului experimental au inclus: prepararea formulelor de tratare; realizarea acoperirilor cu aplicatorul automat; evaluarea proprietăților de rezistență mecanică și de barieră și a capacității de inhibare microbiană a diferitor formule de acoperire.

5.2.2.3 Prepararea formulelor de tratare la suprafață

Tabelul 5.5: Compoziția formulelor de tratare la suprafață

Tipul de polimer	Formulă de tratare la suprafață	Conținutul de substanță uscată, %		
		Polimer	ZnO	Total
CCh	Soluție CCh	1	-	1
	Dispersie CCh+ZnO	1	3	4
ACh	Soluție ACh	1	-	1
	Dispersie ACh+ZnO	1	3	4
QCh	Soluție QCh	1	-	1
	Dispersie QCh+ZnO	1	3	4
Ch	Soluție Ch (acid acetic 1%)	1	-	1

5.2.2.4 Tipuri de acoperiri, modul de realizare și metode de caracterizare

Utilizând formulele de tratare descrise anterior au fost realizate următoarele tipuri de acoperiri (Fig. 5.20):

Acoperiri omogene: **ACh**, **CCh**, **QCh**, și **Ch**, obținute prin tratare la suprafață cu soluții de DCh sau Ch, cu gramajul de 1g/m²

Acoperiri compozite: **ACh+ZnO**, **CCh+ZnO**, și **QCh+ZnO**, obținute prin tratare la suprafață cu dispersii DCh+ZnO, cu gramajul de 4g/m²

Acoperiri stratificate: **CCh+ZnO/ACh** și **CCh+ZnO/Ch**, compuse dintr-un strat de bază de CCh+ZnO (q=4g/m²) și un strat superior de ACh sau CCh (q=1g/m²).

Modul de realizare a acoperirilor: Formulele de tratare au fost aplicate la suprafața hârtiei cu ajutorul aplicatorului semiautomat de filme, utilizând bara de egalizare nr. 60. Viteza de deplasare a barei de egalizare a fost fixată la 4 cm/s. Pentru realizarea acoperirilor omogene și compozite, formulele de tratare corespunzătoare au fost aplicate în două straturi. După fiecare aplicare a formulei de tratare, foile au fost uscate în modul următor: 10 minute în condiții atmosferice (23°C, 50% RH); 10 minute pe uscătorul fotografic, la 60°C.

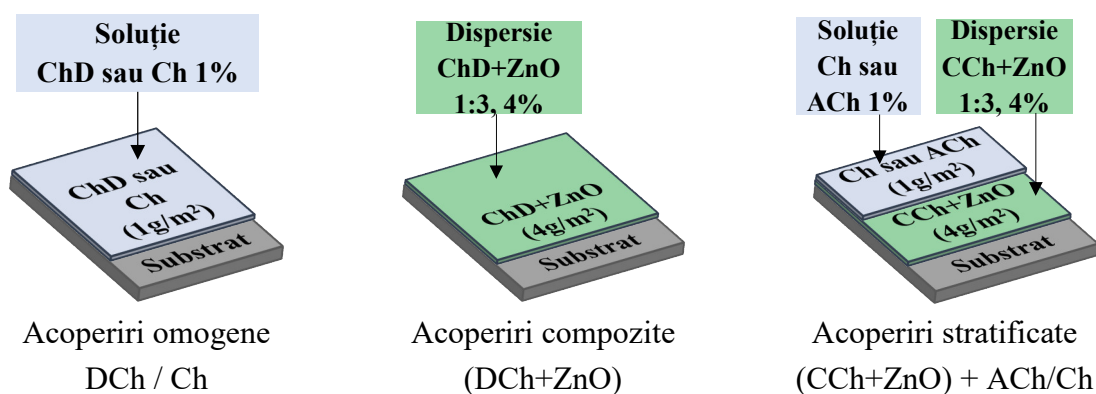


Figura 5.20: Tipuri de acoperiri.

Metode de caracterizare a acoperirilor: Proprietățile de barieră ale foilor tratate la suprafață au fost evaluate prin măsurarea următorilor indicatori: permeabilitatea la aer (P_{aer}); viteza de transmisie a vaporilor de apă (WVTR); unghiul de contact cu apa (CA); capacitatea de absorbție a apei (Cobb_{60}); capacitatea de absorbție a uleiurilor (Unger-Cobb).

Capacitatea de inhibare microbiană a fost evaluată față de două specii de bacterii (*Bacillus* sp. și *Pseudomonas* sp.) și două specii de fungi (*Aspergillus niger* și *Penicillium notatum*).

5.2.3 Proprietăți de barieră: acoperiri omogene și acoperiri compozite

5.2.3 1 Proprietăți de barieră la gaze și vapori de apă

a) Acoperiri omogene: Rezultatele testelor de permeabilitate la aer și de transmisie a vaporilor de apă, arată că există diferențe esențiale între efectele acoperirilor omogene asupra celor două tipuri de bariere. Cele mai bune rezultate corespund acoperirilor omogene pe bază de Ch sau CCh (P_{aer} s-a redus cu 98%), urmate de acoperirile cu ACh (P_{aer} a scăzut cu 93%), iar formula pe bază de chitosan cuaternar (QCh) a avut un efect moderat (-50% a P_{aer}). Efectele asupra vitezei de transmisie a vaporilor de apă (WVTR) sunt mult mai mici, cea mai mari reducere (31%) a WVTR fiind obținută cu derivatul ACh.

Tabelul 5.26: Proprietăți de barieră la gaze ale acoperirilor omogene

Tipul acoperirii	Barieră față de aer (P_{aer})		Barieră față de umiditate (WVTR)	
	P_{aer} , nm/Pa·s	Variația procentuală, %	WVTR, g/m²·zi	Variația procentuală, %
Martor	5464±359	0	777±26	0
Ch	98,7±9,4	-98,2	578±5	-25,4
ACh	406±112	-92,6	539±7	-30,6
CCh	103,5±20	-98,1	622±4	-20,2
QCh	2687±343	-50,8	679±6	-11,3

În cazul acoperirilor omogene cu Ch și CCh, care au proprietăți peliculogene bune și valori apropiate ale P_{aer} , WVTR diferă în funcție de caracterul lor hidrofil/hidrofob. Derivatul CCh, care prezintă caracter hidrofil, a produs o reducere de 20% a WVTR, în timp ce

chitosanul nemodificat, care prezintă caracter intermediar, a redus WVTR cu 25%. Derivatul ACh, cu caracter hidrofob, a produs o scădere de 30% a WVTR, însă eficiența sa ca material barieră a fost limitată de porozitatea mai ridicată a filmelor (Balan et al., 2016).

b) Acoperiri compozite, efectele oxidului de zinc (ZnO): Introducerea oxidului de zinc în compoziția formulelor de tratare a avut efecte diferite, în funcție de tipul derivatului de chitosan (Fig. 5.22).

Soluțiile de CCh 1% au reprezentat un mediu de dispersie excelent pentru particulele de ZnO. Acest comportament este determinat de capacitatea derivatului CCh de a participa la procese de chelare cu ioni metalici pozitivi (Thirumalavan et al., 2013). Formarea complexilor CCh-Zn se bazează în principal pe stabilirea de interacțiuni electrostatice între atomii de oxigen carbonilic și ioni Zn^{2+} (Tang & Hon, 2000). Ca rezultat, adăția pigmentului mineral la soluția de CCh a avut un efect pozitiv asupra proprietăților de barieră la gaze. Permeabilitatea la aer a acoperirilor compozite CCh+ZnO a atins valoarea de 53nm/Pa·s, fiind cu 99,9% mai scăzută față de proba martor respectiv 72% mai mică față de acoperirile omogene CCh.

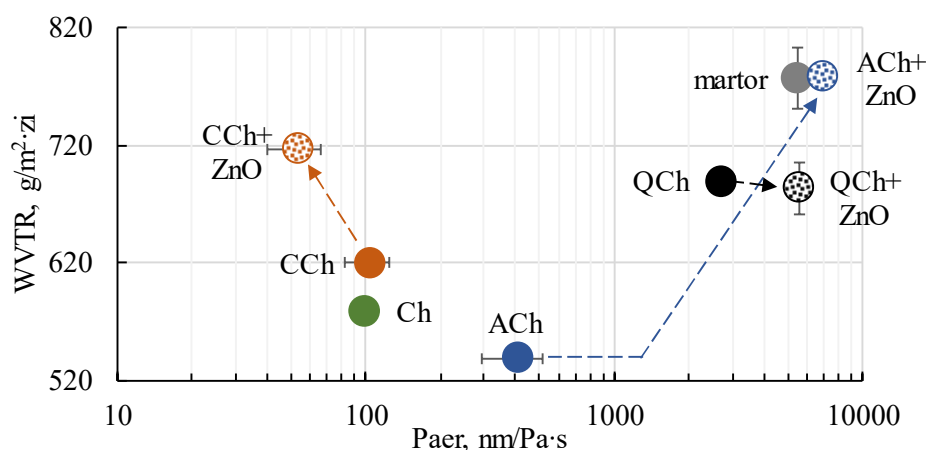


Figura 5.22: Efectul oxidului de zinc asupra proprietăților de barieră la gaze.

Combinățiile (ACh+ZnO) și (QCh+ZnO) s-au dovedit ineficiente pentru dezvoltarea proprietăților de barieră la gaze. Spre deosebire de CCh, derivații ACh și QCh nu contracarează tendința de agregare a micro-particulelor de ZnO. Datorită agregării microparticulelor de pigment în soluțiile de ACh sau QCh, formulele de tratare astfel preparate formează straturi poroase, cu permeabilitate ridicată la gaze ($P_{aer} > 5400 \text{ nm/Pa} \cdot \text{s}$). Această ipoteză a fost confirmată de micrografiile SEM.

În Figura 5.23 pot fi observate modificările produse de introducerea ZnO în acoperirile pe bază de CCh sau ACh, comparativ cu acoperirile omogene ale acestor derivați. Acoperirea (CCh + ZnO) are structură compactă și uniformă care a condus la îmbunătățirea barierei la gaze, în timp ce acoperirea (ACh + ZnO) prezintă discontinuități datorate aglomerării pigmentului.

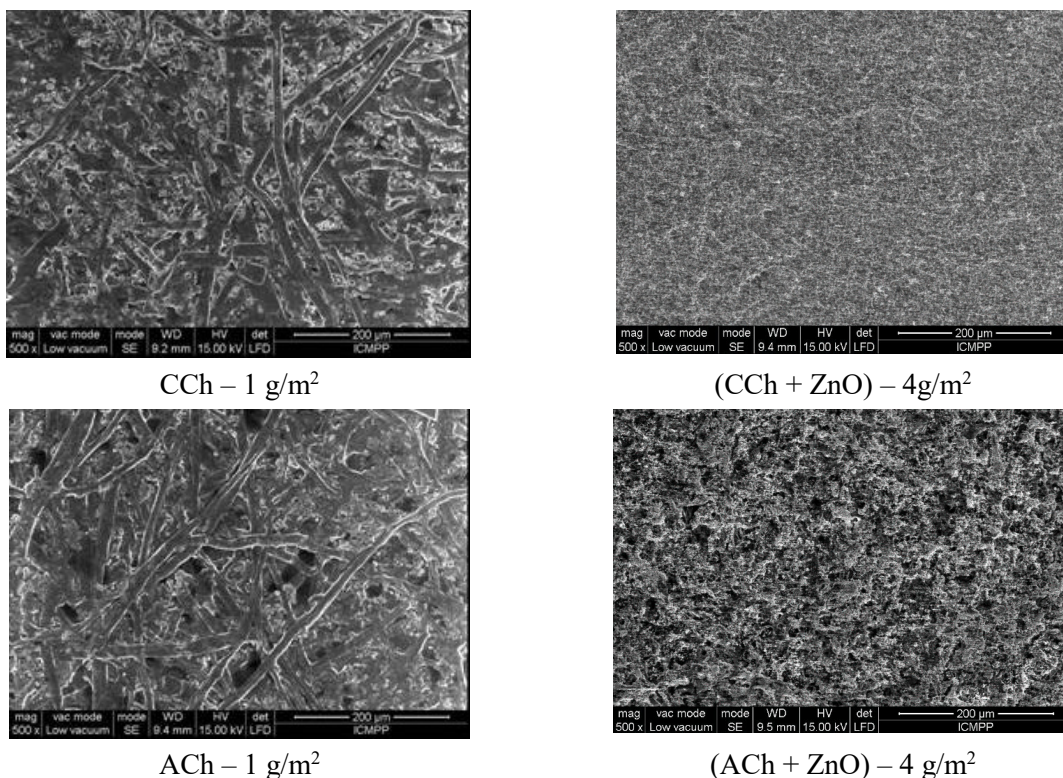


Figura 5.23: Micrografii SEM (500x) ale acoperirilor omogene sau compozite pe bază de carboximetil-chitosan și respectiv, alchil-chitosan.

5.2.3.2 Proprietăți de barieră la apă

Acoperiri omogene:

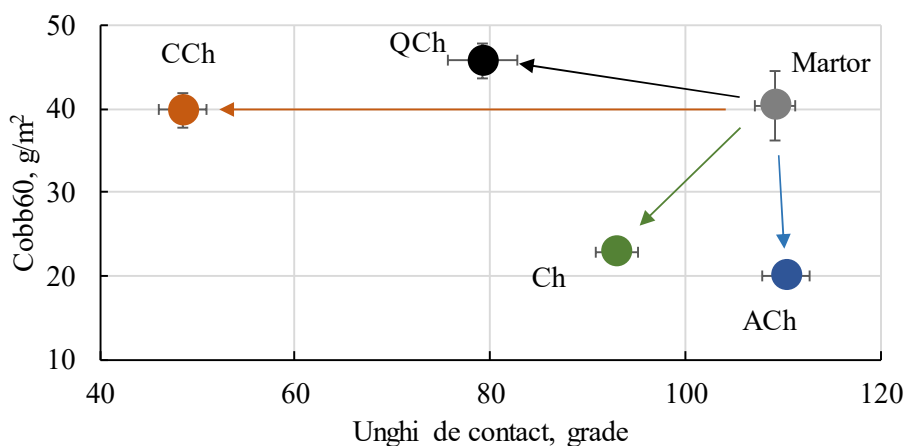


Figura 5.24: Proprietăți de barieră la apă ale acoperirilor omogene

Efectul tratamentelor de suprafață asupra proprietăților de barieră la apă a fost evaluat prin măsurarea unghiului de contact cu apa (CA) și a indicelui (Cobb₆₀). În cazul acoperirilor omogene, valorile indicelui Cobb₆₀ variază în funcție de caracterul hidrofil/hidrofob al polimerului aplicat (Fig. 5.24).

Acoperirile omogene cu ACh și Ch au contribuit semnificativ și în măsuri apropiate la dezvoltarea efectului de barieră față de penetrația apei. Derivatul ACh, care prezintă caracter hidrofob (CA=110°), a redus valoarea indicelui Cobb₆₀ cu 50%. În cazul filmelor de Ch, care prezintă caracter intermediar (CA≈90°), indicele Cobb a fost redus cu 43%.

Derivatul CCh are caracter hidrofil ($CA=48,5^\circ$) și produce filme cu capacitate mare de udare. Astfel, în ciuda proprietăților sale peliculogene, acesta nu a dezvoltat efecte de barieră față de apă.

Acoperiri compozite-efectul oxidului de zinc: În cazul acoperirilor compozite pe bază de CCh, oxidul de zinc a avut o influență pozitivă asupra proprietăților de barieră la apă (Fig. 5.25). Valoarea unghiului de contact cu apa la suprafața acoperirilor compozite CCh+ZnO a fost cu 26% mai mare față de acoperirile omogene CCh. În condițiile în care derivatul CCh și oxidul de zinc prezintă caracter hidrofil, creșterea unghiului de contact cu apa nu poate fi datorată unei reduceri a energiei libere de suprafață, sugerând un efect de microstructurare a suprafeței filmelor prin intermediul particulelor de pigment. Spre deosebire de filmele omogene de CCh, filmele compozite (CCh+ZnO) au dezvoltat efecte de barieră față de penetrația apei, producând o scădere de 34% a indicelui Cobb₆₀.

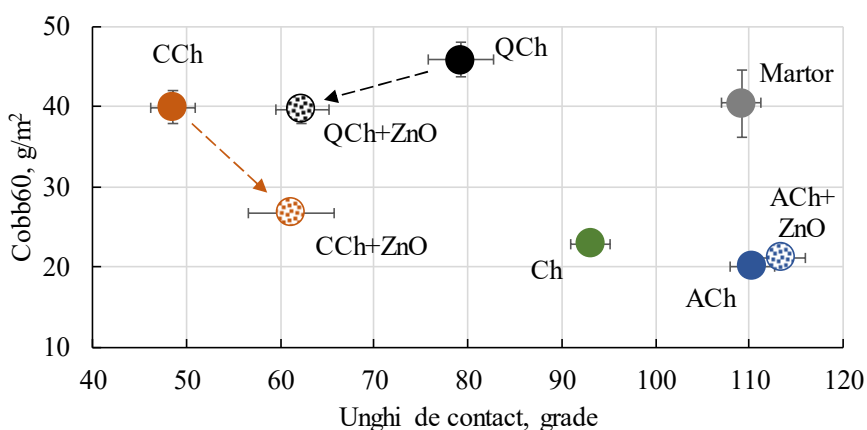


Figura 5.25: Proprietăți de barieră la apă ale acoperirilor compozite

În cazul formulelor de tratare pe bază de ACh, oxidul de zinc nu a influențat semnificativ valorile unghiului de contact sau ale indicelui Cobb₆₀. În ciuda porozității lor ridicate, acoperirilor ACh+ZnO au dezvoltat efecte de barieră similare cu ale acoperirilor omogene pe bază de ACh. Valoarea ridicată a unghiului de contact la suprafața filmelor compozite demonstrează că derivatul ACh este eficient ca agent de încheiere (hidrofobizare), adsorbindu-se pe suprafața particulelor de ZnO și conferindu-le acestora caracter hidrofob.

5.2.3.3 Proprietăți de barieră la grăsimi

Capacitatea formulelor de tratare de a dezvolta efecte de barieră față de penetrația uleiurilor este determinată în primul rând de proprietățile peliculogene ale acestora. Indiferent de tipul acoperirii, capacitatea de absorbție a uleiurilor scade odată cu permeabilitatea la aer. Rezultatele prezentate în Figura 5.26 arată că acoperirile omogene cu Ch și CCh ($P_{\text{aer}} \sim 100 \text{ nm/Pa}\cdot\text{s}$) au redus valoarea indicelui Unger-Cobb cu 67% și respectiv, 69%, în timp ce acoperirile pe bază de ACh sau QCh, caracterizate prin valori mai mari ale permeabilității la aer (vezi Fig. 5.21), au contribuit în măsură mai mică la dezvoltarea acestui tip de barieră.

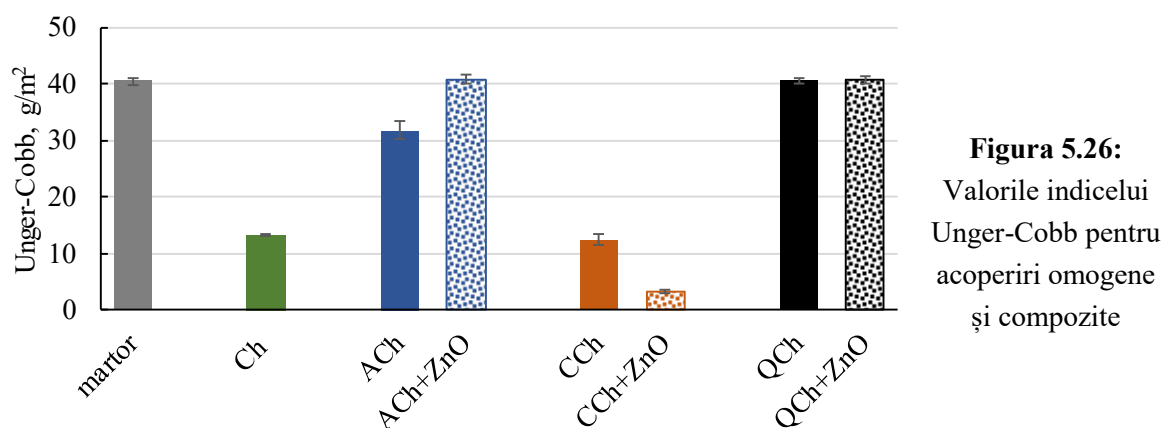


Figura 5.26:

Valorile indicelui Unger-Cobb pentru acoperiri omogene și compozite

Formulele bicomponent (CCh+ZnO) au dezvoltat cel mai intens efect de barieră față de penetrația uleiurilor. Acestea au redus capacitatea de absorbție a uleiurilor cu 92%. Pe parcursul duratei de contact ulei-epruvetă de hârtie (600s), la suprafața probelor acoperite cu formula (CCh+ZnO) au fost observate maxim două defecte în structura stratului barieră, ceea ce confirmă odată în plus proprietățile de agent de dispersie ale derivatului CCh.

5.2.4 Proprietățile de barieră ale acoperirilor stratificate

Formulele compozite pe bază de chitosan carboximetilat și oxid de zinc (CCh+ZnO) prezintă proprietăți peliculogene excelente și pot dezvolta efecte de barieră față de gaze și grăsimi, însă eficiența lor ca tratament barieră este limitată de caracterul hidrofil al componentilor. Pentru depășirea dezavantajelor legate de sensibilitatea la apă a filmelor compozite (CCh+ZnO) s-a luat în considerare acoperirea acestora cu un strat suplimentar de Ch sau ACh, care să reducă hidrofilia suprafeței. Proprietățile de barieră ale acoperirilor stratificate, obținute conform schemei din Figura 5.28, sunt prezentate în Figura 5.29.

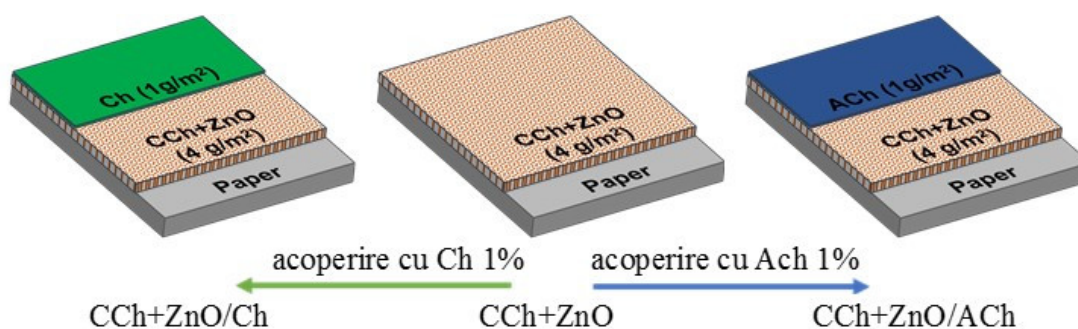


Figura 5.28: Acoperiri stratificate - schema de realizare

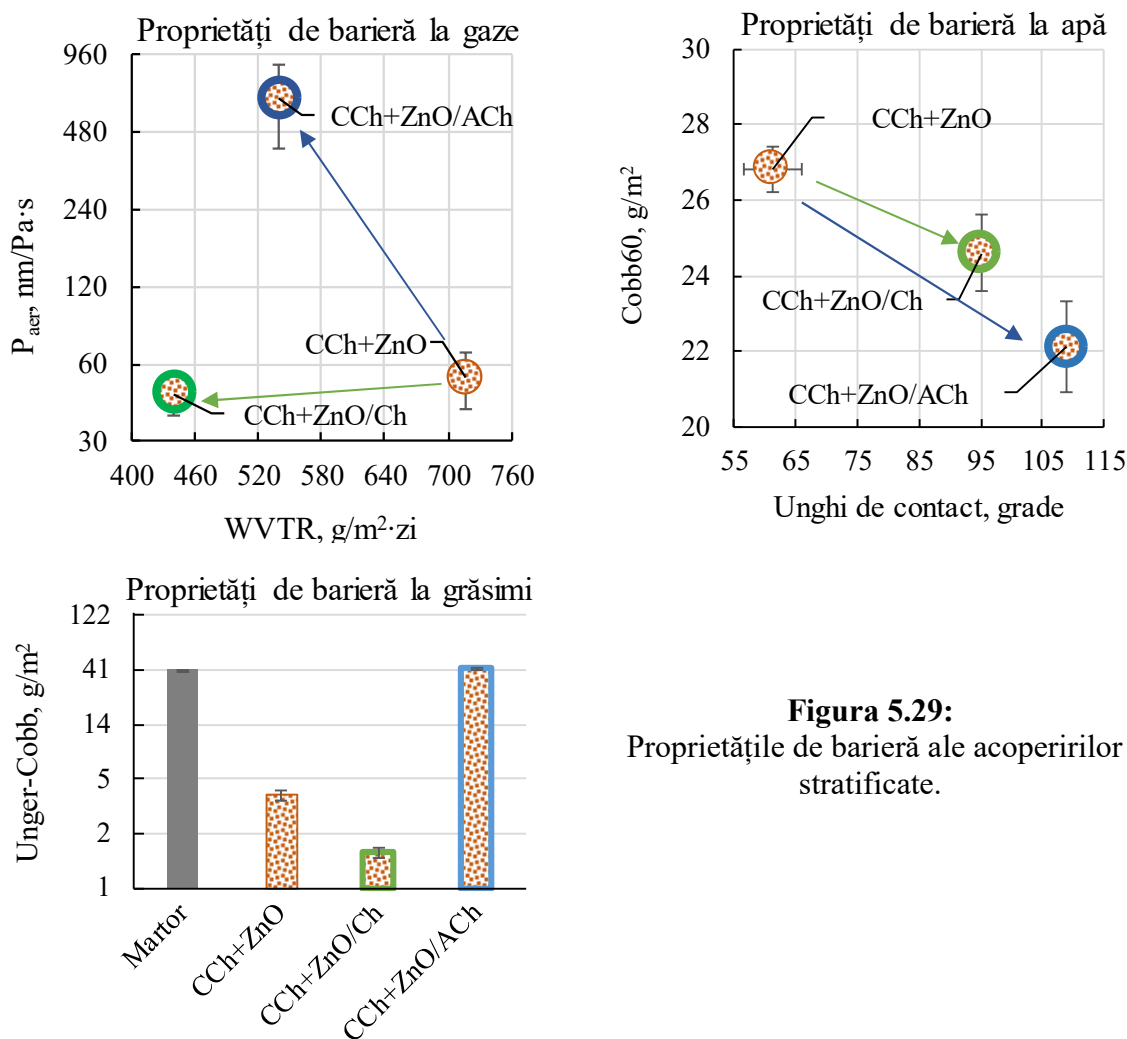


Figura 5.29:
Proprietățile de barieră ale acoperirilor stratificate.

În cazul acoperirilor CCh+ZnO/Ch, stratul superior de Ch a redus atât caracterul hidrofil cât și porozitatea acoperirii, îmbunătățind toate proprietățile de barieră evaluate. Raportat la acoperirile compozite cu formula CCh+ZnO, P_{aer} s-a redus cu 14%, WVTR cu 40%, indicele Cobb₆₀ cu 8% și indicele Unger-Cobb cu 70%. Așadar, spre deosebire de soluțiile ACh 1%, soluțiile acide Ch1% nu produc defecte în structura stratului de bază, ci contribuie la închiderea porilor din structura acestuia.

Comportarea particulară a soluțiilor Ch 1% aplicate la suprafața filmelor CCh+ZnO este datorată interacțiunii dintre acidul acetic și oxidul de zinc. Acidul acetic din compoziția soluției de chitosan reacționează cu oxidul de zinc din structura stratului de bază formând acetat de zinc și apă (Poshkus, 1983). Odată cu consumarea acidului acetic are loc o creștere a pH-ului soluției de Ch, care conduce la deprotonarea grupelor NH₂ și gelifierea amestecului. Totodată, acetatul de zinc poate conduce la gelifierea stratului de bază CCh+ZnO. Formarea fazei de gel conduce la consolidarea rapidă a straturilor umede și împiedică migrarea polimerului în structura internă a hârtiei, prevenind astfel apariția defectelor structurale.

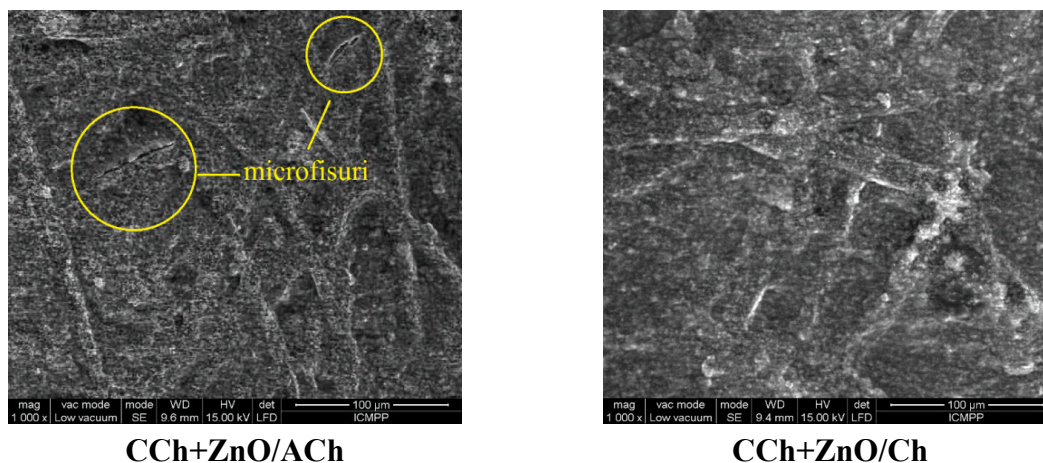


Figura 5.30: Micrografii SEM ale acoperirilor stratificate

5.2.5 Efectele tipului de acoperire asupra proprietăților antimicrobiene

Testarea capacității de inhibare a dezvoltării microbiene (bacterii și fungi) a avut ca scop evaluarea efectelor introducerii oxidului de zinc în formule compozite sau stratificate de acoperire, comparativ cu acoperirile omogene pe bază de derivați de chitosan sau chitosan.

5.2.4.1 Activitatea antibacteriană

În Tabelul 5.8 sunt prezentate rezultatele obținute în acest studiu privind activitatea antibacteriană a celor trei tipuri de acoperiri: omogene, compozite și stratificate. Comparativ cu acoperirile omogene, ale căror proprietăți antibacteriene au fost evaluate în studii anterioare (Capitolul 4), acoperirile compozite au activitate antibacteriană mai intensă, inhibând total dezvoltarea ambelor specii. Aceste rezultate demonstrează clar că particulele de ZnO potențează activitatea antibacteriană a derivaților de chitosan hidrosolubili. În cazul acoperirilor stratificate, rezultatele au fost influențate de stratul suplimentar. Astfel, acoperirile cu strat suplimentar de alchil-chitosan au inhibat total dezvoltarea ambelor specii de bacterii, în timp ce cele cu strat suplimentar pe bază de chitosan au avut o eficiență redusă (Bobu et al. 2016c, Bobu et al. 2016d).

Tabelul 5.8: Dezvoltarea culturilor bacteriene la suprafața acoperirilor

Tipul acoperirii	<i>Pseudomonas</i> sp.	<i>Bacillus</i> sp.
Martor	+++	+++
Omogene: CCh	---	+--
ACh	---	+--
QCh	---	---
Ch	+--	++-
Compozite: CCh+ZnO	---	---
ACh+ZnO	---	---
QCh+ZnO	---	---
Stratificate: (CCh+ZnO)/ACh	---	---
(CCh+ZnO)/Ch	++-	++-

Nivelul de dezvoltare: +++ foarte bun; ++- bun; +-- scăzut; ---absent;

Efectul antimicrobian al oxidului de zinc este datorat capacității sale de a genera specii reactive de oxigen (ROS) în urma absorbției de energie din spectrul UV (Mala et al., 2016; Xie et al., 2011). Pătrunderea speciilor reactive de oxigen în interiorul microorganismelor poate produce distrugerea ADN-ului, a membranei celulare și a proteinelor celulare (Guo et al., 2015).

5.2.4.2 Activitatea antifungică

Capacitatea de inhibare a dezvoltării fungilor a fost evaluată prin gradul de acoperire cu colonii fungice (Tab. 5.9).

Tabelul 5.9: Dezvoltarea culturilor de fungi la suprafața acoperirilor

	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Penicillium notatum</i>
Tipul acoperirii	Grad de acoperire, %	Grad de acoperire, %
Martor	53	51
Omogene: CCh	34	19
ACh	0	0
QCh	30	17
Ch	37	23
Compozite: CCh+ZnO	17,5	0
ACh+ZnO	0	0
QCh+ZnO	30	0
Stratificate: (CCh+ZnO)/ACh	0	0
(CCh+ZnO)/Ch	38	20

Coloniile de *Aspergillus niger* și *Penicillium notatum* s-au dezvoltat intens la suprafața probelor martor, atingând grade de acoperire de 53% respectiv 51%. Acoperirile compozite și stratificate bazate pe DCh și ZnO au manifestat efecte antifungice de intensități diferite în funcție de tipul microorganismului testat.

În cazul culturilor de *Aspergillus niger*, au fost observate efecte de inhibare completă a dezvoltării numai la suprafața eşantioanelor acoperite cu ACh/ZnO și CCh+ZnO/ACh. Deoarece formula CCh+ZnO nu a redus semnificativ dezvoltarea coloniilor fungice, efectul de inhibare al acoperirilor stratificate CCh+ZnO/ACh este datorat în principal interacțiunilor dintre conidii și stratul superior de ACh.

Dezvoltarea culturilor de *Penicillium notatum* a fost complet inhibată de către toate acoperirile testate, cu excepția filmelor stratificate CCh+ZnO/Ch. În studiile anterioare, acoperirile omogene cu CCh și QCh au contribuit la reducerea gradului de acoperire cu colonii de *Penicillium*, însă nu au putut inhiba complet dezvoltarea acestora. Așadar, oxidul de zinc contribuie la îmbunătățirea caracterului antifungic al acoperirilor bazate pe DCh.

5.2.7 Concluzii

5.2.6.1 Acoperiri omogene

Chitosanul: chitosanul nemodificat a format filme uniforme, care au condus la reducerea cu 97% a P_{aer} , cu 28% a vitezei de WVTR, și cu 70% a indicelui Unger-Cobb.

Carboximetil-chitosanul (CCh): derivatul CCh are proprietăți peliculogene foarte bune, care au condus la îmbunătățirea proprietăților de barieră la același nivel cu chitosanul. Comparativ cu Ch-ul, derivatul CCh a avut activitate antibacteriană ceva mai bună, dar a fost la fel de inefficient cazul fungilor.

Alchil-chitosanul (ACh): Derivatul ACh a prezentat proprietăți peliculogene bune, dar gradul de închidere a porilor de la suprafață, reflectat de imaginele SEM, a fost mai mic decât în cazul Ch-lui și CCh-lui, datorită viscozității mici a soluției și migrării polimerului în porii interni. Pe de altă parte, prezența grupelor alchil de-a lungul lanțului polimer conferă caracter hidrofob acoperirilor cu ACh, ceea ce a contribuit la cea mai mare îmbunătățire a barierei la transmisia vaporilor de apă; caracterul hidrofob al acoperirilor explică și cea mai bună eficiență de inhibare a dezvoltării fungilor și a bacteriilor.

5.2.6.2 Acoperiri compozite

Un avantaj major al utilizării ZnO în compoziția formulelor de tratare la suprafață a constat în intensificarea efectelor antimicrobiene și extinderea spectrului de acțiune antimicrobiană a acoperirilor pe bază de DCh. Spre deosebire de acoperirile omogene cu DCh, evaluate în studiile anterioare, acoperirile compozite pe bază de DCh și ZnO au inhibat complet dezvoltarea culturilor bacteriene, atât gram-pozitive cât și gram-negative.

Acoperiri compozite CCh+ZnO: Derivatul CCh funcționează ca dispersant față de microparticulele de ZnO. Din acest motiv, adaosul pigmentului mineral a avut un efect pozitiv asupra proprietăților peliculogene ale formulelor bicomponent. Raportat la acoperirile omogene cu CCh, filmele compozite (CCh+ZnO) au fost mult mai eficiente în dezvoltarea proprietăților de barieră față de gaze și grăsimi, producând o scădere suplimentară, de aproximativ 75%, a permeabilității la aer și a indicelui Unger-Cobb.

Acoperiri compozite ACh+ZnO: Introducerea ZnO în soluția de ACh a condus la acoperiri cu permeabilitate ridicată la gaze și grăsimi. Înrăutățirea acestor proprietăți de barieră se datorează fenomenului de agregare a microparticulelor de ZnO, care conduce la acoperiri neuniforme și cu porozitate mare, evidențiate clar de imaginile SEM.

Din punct de vedere al proprietăților de barieră la apă, formula ACh+ZnO nu a produs modificări ale unghiului de contact și ale indicelui Cobb₆₀, față de formula omogenă. Având în vedere proprietățile structurale ale acoperirii compozite ACh+ZnO, se poate afirma că proprietățile de barieră la apă se datorează exclusiv ACh-lui care conferă caracter hidrofob acoperirilor.

5.2.6.3 Acoperiri stratificate

În cazul acoperirilor stratificate cu formula CCh+ZnO/ACh, stratul suplimentar de ACh a conferit caracter hidrofob acoperirii, îmbunătățind semnificativ proprietățile de barieră la apă și vaporii de apă, precum și activitatea antimicrobiană. Dar, aplicarea soluției de ACh la

suprafața filmului compozit CCh+ZnO a favorizat apariția unor defecte structurale observabile în micrografiile SEM. Formarea microporilor și a microfisurilor a condus la creșterea semnificativă a P_{aer} și pierderea proprietăților de barieră față de grăsimi.

În cazul acoperirilor cu formula CCh+ZnO/Ch, stratul suplimentar de Ch a contribuit la îmbunătățirea semnificativă a proprietăților de barieră la gaze și grăsimi. Proprietățile de barieră față de apă și antimicrobiene au fost sub nivelul celor obținute cu formula CCh+ZnO/ACh, dar mai bune decât în cazul formulei de bază CCh + ZnO.

Comportarea diferită a soluțiilor acide de Ch, față de soluțiile de ACh 1%, este datorată reacției acidului acetic cu oxidul de zinc prezent în structura stratului de bază. Transformarea acidului acetic în acetat de zinc conduce la creșterea pH-ului și gelifierea soluției de Ch. Formarea fazei de gel conduce la consolidarea rapidă a straturilor umede, prevenind astfel apariția defectelor structurale.

6. Concluzii generale

Obiectivul general al tezei de doctorat este studierea potențialului de aplicare al unor derivați de chitosan sintetizați în laborator, cu proprietăți prestabilite, în formule de acoperire multifuncționale pentru dezvoltarea anumitor proprietăților de barieră și antimicrobiene la suprafața hârtiei sau cartonului pentru ambalaje.

Oportunitatea cercetării este susținută de concluziile studiului de literatură, care evidențiază următoarele direcții de inovare din industria ambalajelor din hârtie și carton: înlocuirea polimerilor sintetici utilizați pentru dezvoltarea proprietăților de barieră cu materiale pe bază de biopolimeri, dezvoltarea ambalajelor cu funcții active, și dezvoltarea de materiale nanocompozite multifuncționale.

În acest context, chitosanul reprezintă o alternativă promițătoare, deoarece este obținut din resurse regenerabile, are caracter cationic, proprietăți peliculogene, este compatibil structural cu celuloza și prezintă activitate antimicrobiană. Însă, studiul de literatură a arătat că deși aplicațiile chitosanului ca material de acoperire a hârtiei au fost studiate extensiv în ultimul deceniu, încă nu există progrese semnificative. Principalul factor care limitează aplicațiile chitosanului în industria hârtiei este lipsa solubilității în apă la pH neutru / alcalin.

Totuși, studiile anterioare realizate în cadrul *Departamentului de Polimeri Naturali și Sintetici* din *Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași* au pus bazele unor metode reproductibile de obținere a unor derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru, cu diferite grupe funcționale (hidrofobe, amfotere, ș.a), și care pot fi exploatate în realizarea proprietăților de barieră ale hârtiei, simultan cu proprietăți antimicrobiene.

Pornind de la concluziile sintezei de literatură și rezultatele experimentale obținute anterior în departamentul nostru, studiile din cadrul prezentei teze de doctorat au fost orientate în următoarele direcții:

- Obținerea și caracterizarea a trei derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru, cu funcționalități specifice în dezvoltarea proprietăților de barieră și/sau antimicrobiene.

- Dezvoltarea unei metode de aplicare stratificată a derivaților de chitosan la suprafața hârtiei, sub formă de soluții în apă, care să permită variația gramajului acoperirii și combinarea unor derivați cu funcționalitate diferită.

- Studiul influenței gramajului acoperirii și caracteristicilor suportului papetar asupra proprietăților de barieră, rezistență mecanică și activitatea antimicrobiană pentru fiecare tip de derivat de chitosan.

- Evaluarea efectelor fiecărui derivat de chitosan și a combinațiilor lor, la gramaj constant al acoperirilor multistrat, stabilit ca optim de compromis în studiul de variație a gramajului acoperirii.

- Realizarea unor acoperiri compozite pe bază de derivați de chitosan și celuloză microfibrilată și evaluarea efectelor acestora asupra proprietăților de barieră la umiditate și gaze ale hârtiei/ cartonului.

- Realizarea unor acoperiri compozite pe bază de derivați de chitosan și oxid de zinc și evaluarea lor în realizarea de hârtie rezistentă la grăsimi cu proprietăți antimicrobiene.

6.1 Obținerea și caracterizarea derivaților de chitosan

Derivații de chitosan solubili în apă la pH neutru/slab alcalin au fost sintetizați în baza unor protocoale de sinteză dezvoltate în ultimii ani de membrii Departamentului de Polimeri Naturali și Sintetici.

Derivații de chitosan au fost caracterizați utilizând următoarele tehnici și metode: spectrometria FT-IR și RMN-H, microanaliza EDAX, capacitatea de solubilizare/umflare în apă și distribuția dimensională a particulelor de DCh, viscozitatea soluțiilor derivaților de chitosan la concentrația de 5 g/L și densitatea de încărcare ionică.

Derivatul N-O-carboximetil chitosan (CCh) – a fost obținut prin alchilarea directă a chitosanului cu acid monocloracetic, în mediu alcalin, utilizând alcool izopropilic cu rol de co-solvent. Condițiile de sinteză au fost stabilite pentru a obține un grad de substituție de 0,9, care asigură caracter amfoter derivatului. Aceste caracteristici îi oferă derivatului CCh solubilitate foarte bună în apă la pH neutru/slab alcalin, capacitate de complexare și proprietăți de dispersant.

Derivatul N-alchil chitosan (ACh) – a fost obținut prin reacția de alchilare reductivă a chitosanului cu octanal, utilizând cianoborohidru de sodiu ca agent reducător. Condițiile de sinteză au fost stabilite pentru a obține un grad de substituție de aproximativ 0,03. Sarea cuaternară de amoniu a derivatului ACh este solubilă în apă la pH neutru, prezintă încărcare cationică și caracter hidrofob.

Derivatul chitosan cuaternizat (QCh) – a fost prin reacția de substituție nucleofilă a chitosanului, utilizând clorura de (3-cloro-2-hidroxipropil)N,N,N-trimetil-amoni (Quat 188), la pH alcalin. Sinteza a fost condusă pentru a realiza un grad de substituție de 0,8. Derivatul QCh este solubil în apă la pH neutru, prezintă încărcare cationică independentă de valoarea pH-ului, și capacitate de inhibare a fungilor și bacteriilor gram negative.

6.3 Efectele derivaților de chitosan asupra proprietăților hârtiei

6.3.1 Evaluarea derivaților de chitosan pe hârtie obținută în laborator

În acest program experimental sunt cuprinse două serii de experimente care au vizat evaluarea modului în care modificarea chimică a chitosanului influențează proprietățile sale peliculogene, antimicrobiene și capacitatea sa de a îmbunătăți rezistența mecanică a hârtiei și evaluarea influenței gramajului acoperirii cu DCh, variat prin numărul de straturi depuse, asupra proprietăților hârtiei.

Efectele comparative ale DCh și chitosanului nemodificat

evaluare comparativă a derivaților de chitosan față de chitosanul nativ au permis evaluarea impactului pe care modificările chimice îl au asupra chitosanului din perspectiva proprietăților peliculogene, a capacității de a stabili interacțiuni cu celuloza și a proprietăților antibacteriene.

Proprietăți de rezistență mecanică: Acoperirile cu DCh îmbunătățesc indicii de rezistență mecanică ai hârtiei dar, într-o măsură mai mică decât chitosanul nativ corespunzător. Rezultatele sugerează că modificarea chimică poate reduce eficiența chitosanului ca agent pentru îmbunătățirea rezistenței, în funcție de gradul de substituție, dimensiunea substituentului grefat și impactul condițiilor de reacție asupra gradului de polimerizare. Dintre cei trei derivați de chitosan, cele mai mari creșteri ale indicilor de rezistență au fost înregistrate în cazul derivatului CCh.

Proprietăți de barieră la apă: Exceptând o scădere ușoară a indicelui Cobb₆₀ (-27%) în cazul derivatului ACh, acoperirile cu Ch sau DCh nu au redus semnificativ capacitatea de absorbție a apei. Rezultatele arată că în cazul hârtiei obținută în laborator fără aditivi, aplicarea polimerului într-un singur strat nu conduce la formarea unor pelicule de polimer la suprafața hârtiei, deoarece cea mai mare parte a polimerului migrează în porii interni.

Proprietăți antibacteriene: Testele de inhibare a dezvoltării bacteriene au arătat că acoperirile cu DCh au un efect de inhibare ceva mai bun decât chitosanul nativ, fără diferențe notabile între cei trei derivați (ACh, CCh și QCh). Totuși, niciuna dintre acoperiri nu a prevenit dezvoltarea bacteriană, demonstrând și în acest caz că migrarea rapidă a polimerului în porii interni nu permite formarea unui film continuu la suprafața hârtiei.

Influența gramajului acoperirii cu DCh asupra proprietăților hârtiei

Proprietățile de rezistență mecanică ale probelor tratate cu CCh și QCh s-au îmbunătățit considerabil odată cu creșterea gramajului acoperirii. Rezultatele au demonstrat că la aplicarea stratificată, migrarea polimerului are loc în principal la primul strat și se reduce la aplicarea următoarelor straturi, favorizând formarea unei pelicule continue la suprafață. Primul strat de polimer interacționează cu substratul celulozic și contribuie la îmbunătățirea substanțială a rezistenței la tracțiune, iar următoarele straturi, care formează o peliculă de polimer la suprafața hârtiei, contribuie în principal la îmbunătățirea rezistenței la îndoire.

Proprietăți de barieră la apă: Odată cu creșterea gramajului acoperirii s-au înregistrat creșteri ale unghiului de contact și reduceri ale indicelui Cobb₆₀ pentru fiecare tip de DCh. Însă, numai acoperirile cu ACh au dezvoltat efectiv un efect de barieră față de penetrația apei,

producând o scădere de 80% a indicelui Cobb. Rezultatele demonstrează ca derivatul ACh are capacitate de hidrofobizare, contribuie la închiderea porilor de suprafață ai hârtiei și poate funcționa eficient ca agent de încheiere.

Proprietăți de inhibare a dezvoltării microbiene: Efectul antibacterian al acoperirilor cu DCh s-a accentuat odată cu creșterea numărului de straturi depuse. La gramajul maxim al acoperirii, derivații QCh și CCh au inhibat complet dezvoltarea tulpinii *Bacillus* II₁. Așadar, derivații de chitosan studiați au caracter inhibitor față de bacteriile gram pozitive și pot conferi proprietăți de barieră antibacteriană substraturilor celulozice.

6.3.2 Evaluarea comparativă a derivaților de chitosan pe hârtie de tipar

Acest program experimental a fost conceput pentru evaluarea efectelor fiecărui derivat de chitosan și a combinațiilor lor, la gramaj constant al acoperirilor multistrat, stabilit ca optim de compromis în studiul de variație a gramajului acoperirii. Ca substrat pentru acoperiri s-a utilizat o hârtie de tipar offset, cu compoziție complexă, reprezentativă pentru sorturile de hârtie utilizate ca suport pentru cretare pe mașina de fabricat hârtie.

Structura stratului de acoperire: Imaginile SEM ale suprafeței probelor de hârtie de tipar acoperită cu diferite formule pe bază de DCh au relevat o calitate mai bună a filmelor sub aspectul continuității și uniformității, comparativ cu cea a acoperirilor pe hârtie de laborator. Calitatea filmelor a fost influențată pozitiv de proprietățile hârtiei de tipar (încheiere de nivel mediu și porozitate relativ mică) care limitează migrarea soluției de polimer.

Proprietăți de rezistență mecanică: Indicii de rezistență mecanică ai hârtiei de tipar au înregistrat creșteri importante în cazul acoperirilor omogene pe bază de CCh sau QCh, care raportate la hârtia martor au fost semnificativ mai mari decât pentru hârtia de laborator. Îmbunătățirea eficienței acestor derivați în cazul hârtiei de tipar se datorează în principal reducerii migrării soluției de polimer în structura internă a hârtiei, care conduce la: reducerea gradului de rigidizare a structurii hârtiei datorită formării unui număr mai mic de legături interfibrilare, efect ce se reflectă în creșterea alungirii la rupere și energiei absorbite la rupere.

Proprietăți de barieră la apă: Acoperirile omogene pe bază de QCh sau CCh au mărit hidrofilia suprafeței hârtiei și au condus la creșteri importante ale indicelui Cobb₆₀. Efectele sunt opuse celor observate la aplicarea derivaților pe foi de laborator, deoarece hârtia de tipar reține la suprafață o cantitatea mai mare de polimer, care are caracter hidrofil și hidrosolubil. Derivatul ACh a produs hidrofobizarea suprafeței hârtiei și a redus consistent capacitatea de absorbție a apei. Rezultatele arată că efectul de hidrofobizare al ACh-ului nu este influențat de tipul de substrat și poate fi utilizat în combinație cu derivații CCh și QCh pentru a optimiza relația dintre proprietățile de barieră la apă și indicii de rezistență mecanică.

Proprietăți de inhibare microbială: Toate tipurile de acoperiri au produs inhibarea completă a bacteriilor gram-negative, în timp ce dezvoltarea bacteriilor gram-pozitive a fost inhibată total numai de acoperirile QCh/QCh și QCh/ACh. Rezultatele arată că mecanismul de inhibare diferă în funcție de tipul de DCh și specia de bacterie, ceea ce conduce la concluzia ca formula de acoperire trebuie adaptată la domeniul de utilizare a hârtiei. În urma testării activității antifungice, unde derivatul ACh a inhibat complet dezvoltarea ambelor

tulpini testate iar derivații CCh și QCh au produs efecte de inhibare parțială, s-a demonstrat importanța interacțiunilor hidrofoabe în mecanismul de inhibare a fungilor

6.4 Aplicații ale derivaților de chitosan (DCh) în realizarea proprietăților de barieră ale hârtiei pentru ambalaje alimentare

6.4.1 Acoperiri pe bază de derivați de chitosan și celuloză microfibrilată

Acest program experimental a vizat dezvoltarea proprietăților de barieră la umiditate și la gaze ale hârtiei prin testarea diferitor formule compozite pe bază de derivați de chitosan și celuloză microfibrilată.

Acoperirile s-au realizat în sistem multi-strat și au inclus trei tipuri de formule:

- *Acoperiri omogene*, realizate prin tratare la suprafață cu soluții de derivați de chitosan (ACh, CCh și QCh) și respectiv, suspensie de celuloză microfibrilată (MFC);
- *Acoperiri compozite* realizate prin tratare la suprafață cu dispersii de celuloză microfibrilată în soluții de derivați de chitosan (ACh+MFC, CCh+MFC, QCh+MFC);
- *Acoperiri stratificate* realizate prin aplicarea unui strat de bază din MFC și un strat superior cu derivați de chitosan (MFC/ACh, MFC/CCh, MFC/QCh).

Evaluarea proprietăților de barieră a condus la următoarele concluzii:

Proprietățile de barieră la apă: Acoperirile cu filme omogene (DCh sau MFC) au prezentat diferențe substanțiale din punct de vedere al proprietăților de barieră la apă, care sunt determinate de caracterul hidrofil/hidrofob al materialului de acoperire. Derivatul ACh a produs hidrofobizarea suprafeței cartonului, atât în acoperiri omogene cât și în combinație cu MFC. Astfel, s-a concluzionat că toate acoperirile pe bază de ACh conduc la creșterea unghiului de contact și la scăderea indicelui Cobb₆₀, în timp ce CCh-ul și QCh-ul formează filme cu caracter hidrofil.

Celuloza microfibrilată nu a influențat semnificativ valorile unghiului de contact pentru acoperirilor compozite sau stratificate. Acest fapt conduce la concluzia că derivații de chitosan se adsorb pe suprafața microfibrilelor și reduc energia liberă de suprafață a acestora.

Viteza de transmisie a oxigenului: În condițiile experimentale ale acestui studiu (gramajul redus al acoperirilor, $\sim 2\text{g/m}^2$), permeabilitatea la oxigen a probelor tratate la suprafață s-a situat peste limita superioară de detecție a metodei de măsurare utilizate. Totuși, acest rezultat nu exclude capacitatea derivaților de chitosan de a dezvolta efecte de barieră față de oxigen, ci indică necesitatea realizării de acoperiri cu gramaj mai mare, așa cum se specifică și în majoritatea studiilor raportate de literatura de specialitate.

Permeabilitatea la aer: În cazul permeabilității la aer, situația este inversă, valorile măsurate pe hârtia tratată la suprafață, fiind situate la limita inferioară a intervalului de detecție al metodei. Exceptând acoperirile omogene cu ACh (-50% AP), toate tratamentele au redus permeabilitatea Bendtsen până la valori nedetectabile.

Viteza de transmisie a vaporilor de apă: Acoperirile omogene cu ACh și CCh au produs o scădere de 30% a permeabilității la vaporii de apă. În cazul derivatului CCh acest efect se datorează structurii uniforme și compacte a filmelor, iar în cazul derivatului ACh,

reducerea WVTR se datorează în principal conținutului de grupe hidrofobe. Toate acoperirile DCh+MFC și MFC/DCh au avut valori mai mari ale WVTR față de acoperirile omogene cu DCh, ceea ce indică faptul că acoperirile compozite și stratificate au porozitate mai mare.

Concluzia generală a acestui studiu este că pentru a obține rezultate concludente privind capacitatea DCh de a dezvolta efecte de barieră este necesară utilizarea unui substrat a cărui porozitate inițială să favorizeze reducerea progresivă a permeabilității la aer prin acoperiri cu gramaj crescător. Astfel pot fi puse în evidență proprietățile peliculogene ale derivaților și poate fi identificat gramajul minim pentru care se produce închiderea completă a porilor de la suprafața hârtiei.

6.4.2 Acoperiri compozite pe bază de derivați de chitosan și oxid de zinc

În acest studiu, utilizarea oxidului de zinc a avut ca obiectiv principal îmbunătățirea proprietăților antimicrobiene ale acoperirilor cu derivați de chitosan pentru obținerea de hârtie cu barieră la grăsimi.

Programul experimental a inclus următoarele tipuri de acoperiri: acoperiri omogene pe bază de derivați de chitosan (ACh, CCh și QCh) sau chitosan (Ch); acoperiri compozite obținute prin dispersarea oxidului de zinc în soluții de derivați de chitosan (DCh + ZnO); și acoperiri stratificate, cu strat de bază (CCh + ZnO) și strat suplimentar din ACh sau Ch.

Rezultatele obținute au indicat un potențial ridicat de aplicare al combinațiilor (DCh+ZnO) în realizarea de acoperiri multifuncționale pentru ambalaje din hârtie sau carton. În funcție de tipul derivatului de chitosan, acoperirile (DCh+ZnO) au conferit hârtiei bune proprietăți de barieră față de gaze sau grăsimi și au dezvoltat totodată efecte antibacteriene și antifungice intense. Acoperirile compozite bazate pe CCh și ZnO prezintă potențial ridicat de aplicare pentru dezvoltarea unor efecte de barieră medie sau înaltă față de gaze.

Proprietăți de barieră la gaze: Dezvoltarea acestui tip de barieră depinde în primul rând de proprietățile peliculogene ale formulei de tratare. În cazul acoperirilor omogene, s-au remarcat din punct de vedere al caracterului peliculogen derivații CCh și ACh, care au redus cu 98%, respectiv 93% permeabilitatea la aer a substratului.

Introducerea oxidului de zinc în formulele de tratare a avut efecte diferite în funcție de tipul derivatului de chitosan. În cazul derivatului CCh, care are caracter amfoter și funcționează ca dispersant, adaosul de ZnO a avut un efect pozitiv, producând o scădere suplimentară a permeabilității la aer. Adaosul de ZnO în soluția de ACh a determinat interacțiuni superficial-coloidale care au condus la aglomerarea micro-particulelor de ZnO și a produs discontinuități în stratul de acoperire, și creșterea permeabilității la aer. Aceste efecte ale adaosului de ZnO asupra structurii acoperirilor au fost clar evidențiat de imaginile SEM.

Proprietăți de barieră față de apă: Acoperirile omogene pe bază de derivat alchilat ACh au redus sensibil (cu 50%) capacitatea de absorbție a apei și au crescut unghiul de contact, în timp ce cele pe bază de CCh și QCh au mărit hidrofilia suprafeței și au produs doar o ușoară scădere a indicelui Cobb prin închiderea porilor de suprafața hârtiei.

Ca și în cazul permeabilității la gaze, formulele compozite pe bază de DCh și ZnO au produs efecte diferite în funcție de tipul de derivat de chitosan. Proprietățile de barieră la apă

nu s-au modificat semnificativ în formula (ACh+ZnO), deși această formulă nu prezintă proprietăți peliculogene, ceea ce arată că efectul de barieră la apă se datorează exclusiv caracterului hidrofob al acoperirilor, demonstrând eficiența derivatului ACh ca agent de încheiere. În schimb, proprietățile de barieră la apă ale acoperirilor compozite (CCh+ZnO) s-au îmbunătățit, comparativ cu cele omogene pe bază de CCh, ceea ce demonstrează proprietățile peliculogene excelente ale acestei formule de acoperire.

În cazul acoperirilor multistrat, straturile de Ch sau ACh depuse la suprafața filmelor CCh+ZnO îmbunătățesc semnificativ rezistența acestora la apă. Efectele pot fi explicate în special prin caracterul hidrofob în cazul ACh-lui, și prin calitatea filmului în cazul chitosanului.

Proprietăți de barieră la vaporii de apă: Viteza de transfer a vaporilor (WVTR) de apă prin structura hârtiei poate fi redusă prin închiderea porilor de la suprafața, prin reducerea caracterului hidrofil sau prin acțiunea combinată a acestor efecte. Formulele omogene pe bază de ACh sau CCh au redus WVTR cu 30% și respectiv 25%, comparativ cu hârtia netratată. Derivatul CCh a dezvoltat acest tip de barieră prin închiderea porilor de suprafață, însă caracterul său hidrofil a favorizat transferul de umiditate prin structura filmului. În cazul derivatului ACh, efectul se datorează caracterului hidrofob, dar eficiența a fost limitată calitatea filmului format.

În cazul formulelor compozite, introducerea oxidului zinc a avut efect negativ asupra barierei la vaporii de apă, dar impactul cel mai mare a fost asupra acoperirilor (ACh+ZnO) datorită modificărilor structurale produse de aglomerarea particulelor.

O reducere semnificativă a WVTR a fost obținută în cazul acoperirilor multistrat (CCh+ZnO)/ACh și (CCh+ZnO)/Ch, care se explică prin faptul că în stratul inferior formează o peliculă continuă care închide porii substratului iar stratul superior are caracter hidrofob și reduce viteza de trecere a vaporilor.

Proprietăți de barieră la grăsimi: Pentru dezvoltarea proprietăților de barieră la grăsimi este necesar ca formulele de tratare să realizeze un grad ridicat de închidere a porilor de suprafață. Formulele bicomponent (CCh+ZnO), care prezintă bune proprietăți peliculogene, au dezvoltat un efect de barieră intens, reducând cu peste 90% valoarea indicelui Unger-Cobb. Acoperirile stratificate (CCh+ZnO)/Ch au produs cele mai bune rezultate. Acestea au împiedicat total penetrația uleiului în structura hârtiei, reducând valoarea indicelui Unger-Cobb până la 1g/m².

Proprietăți antimicrobiene: Spre deosebire de acoperirile omogene cu DCh, evaluate în studiile anterioare, acoperirile compozite și stratificate pe bază de DCh și ZnO au dezvoltat efecte antibacteriene mai intense, inhibând complet atât dezvoltarea bacteriilor gram-pozitive cât și gram-negative. Așadar, microparticulele de ZnO înglobate în structura filmelor au contribuit la extinderea spectrului de acțiune antibacteriană al acoperirilor pe bază de DCh.

Din punct de vedere al proprietăților antifungice s-au evidențiat acoperirile compozite ACh+ZnO, care au inhibat total dezvoltarea tulpinilor fungice testate (*Penicillium notatum* și *Aspergillus niger*). Acoperirile compozite bazate pe CCh și QCh au produs efecte de inhibare completă doar în cazul culturilor de *Penicillium*.

6.5 Contribuții originale

Pe baza conținutului experimental al acestei lucrări și prin raportare la stadiul cercetărilor privind aplicațiile biopolimerilor ca materiale pentru realizarea proprietăților de barieră a hârtiei, teza de doctorat aduce contribuții originale la dezvoltarea de aplicații noi pentru trei derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru în obținerea unor sortimente de hârtie cu proprietăți de barieră și antimicrobiene specifice utilizării în domeniul ambalajelor alimentare. Principalele contribuții originale pot fi sintetizate după cum urmează:

1. Conceperea și realizarea unui studiu detaliat pentru evaluarea a trei derivați de chitosan solubili în apă la pH neutru comparativ cu chitosanul nativ utilizat la sinteză, cu privire la potențialul acestora de a dezvolta diferite proprietăți de barieră, antimicrobiene și de rezistență mecanică ale hârtiei.

2. Proiectarea și realizarea prin dotare proprie a unui dispozitiv semiautomat pentru aplicarea în laborator a formulelor de tratare la suprafața hârtiei, care permite reglarea vitezei de deplasare a barei de egalizare

3. Elaborarea unei metode noi de aplicare a derivaților de chitosan la suprafața hârtiei, care permite realizarea de acoperiri stratificate, cu un control precis al gramajului acoperirii, precum și combinarea derivaților de chitosan cu funcționalități diferite pentru exploatarea mai eficientă a particularităților funcționale ale acestora.

4. Demonstrarea eficienței metodei multistrat și a aplicatorului semiautomat în evaluarea comparativă a derivaților de chitosan, precum și în studiile ulterioare privind aplicațiile derivaților de chitosan la obținerea de hârtie pentru ambalaje alimentare.

5. Realizarea pentru prima dată a unui studiu de evaluare a potențialului de aplicare al derivaților hidrosolubili de chitosan în diferite formule compozite cu celuloza microfibrilată pentru dezvoltarea proprietăților de barieră la umiditate și gaze ale hârtiei pentru ambalaje alimentare. Deși studiul nu a condus la rezultatele așteptate, analiza critică a rezultatelor a permis identificarea punctelor slabe ale programului experimental, respectiv necesitatea unor teste preliminare pentru optimizarea parametrilor de lucru în funcție de caracteristicile suportului papetar și alegerea mai atentă a specificației calitative pentru celuloza microfibrilată.

6. Studiarea în premieră a posibilităților de utilizare a oxidului de zinc ca aditiv activ antimicrobial în formule compozite cu derivați de chitosan pentru dezvoltarea proprietăților de barieră la grăsimi. Rezultatele obținute au demonstrat că derivatul de chitosan carboximetilat are capacitate foarte bună de dispersie a oxidului de zinc iar formulele compozite (DCh+ZnO) aplicate la suprafața hârtiei pot dezvolta simultan proprietăți de barieră la grăsimi, barieră la gaze, și proprietăți antimicrobiene.

Bibliografie selectivă:

- Aranaz, I, M. Mengibar, R. Harris, I. Panos, B. Miralles, N. Acosta, G. Galed, A. Heras, **2009**. Functional characterisation of chitin and chitosan. *Current Chemical Biology*, **3** (2), 203-230.
- Balan, T.**, Ciolacu F., Nicu, R., and Bobu E., **2016**. Barrier and antimicrobial paper coatings based on the chitosan derivatives and zinc oxide particulates. *PTS Innovative Packaging Symposium*, 6-7 April, Munich-Germany.
- Balan, T.**, Guezennec, C., Nicu, R., Ciolacu, F., and Bobu, E., **2015**. Improving Barrier and Strength Properties of Paper by Multi-layer Coating with Bio-based Additives. *Cell. Chem. Technol.* **49**(7-8): 607-615. <http://www.cellulosechemtechnol.ro/>
- Balan, T.**, Ciolacu F., Nicu, R., and Bobu E., **2015**. Composite films based on chitosan as barrier coatings for paper. *The 8th International Symposium on Advanced Technologies for the Pulp, Paper and Corrugated Board Industry*, 15 -18 September, Brăila-România.
- Bobu, E., R. Nicu, Obrocea P., E. Ardelean, S. Dunca, and T. Bălăeș, **2016a**. Antimicrobial Properties of Coatings Based on Chitosan Derivatives for Applications in Sustainable Paper Conservation. *Cellulose Chemistry and Technology* **50**(5-6), 689-699.
- Bobu, E., R. Nicu, F. Ciolacu, P. Obrocea, T. Măluțan, **T. Balan**, E. Ardelean, N. M. Puică, **2016b**. *Multifunctional materials based on chitosan and procedure for their application in paper heritage conservation*. Cerere brevet nr. 131122A0/30.05.2016, OSIM București, România.
- Bobu E., **Balan T.**, Ciolacu, F. and Nicu R., **2016c**. Active Packaging Paper Based on Biodegradable and Renewable Resources. *The 2016 Global Conference on Polymer and Composite Materials* (PCM 2016), 23-26 May, Hangzhou, China.
- Bobu E., **Balan T.**, Ciolacu F., Nicu R., **2016d**. Barrier and antimicrobial paper coatings based on the chitosan derivatives and zinc oxide particulates. *The PTS Innovative Packaging Symposium*, 6-7 April, Munich, Germany.
- Bobu E., Ciolacu F., Nicu R. and **Balan T.** **2015**. Water Soluble Chitosan Derivatives as Multifunctional Additives for Paper Coating, *The 9th International Paper and Coating Chemistry Symposium*, 29 October – 1st November, The Tokyo University, Japan.
- Bobu, Elena, Raluca Nicu, Mihail Lupei, Florin Ciolacu, and Jaques Desbrieres, **2011**. Synthesis and Characterization of N-alkyl chitosan for Papermaking Applications. *Cellulose Chemistry and Technology* **45**(9-10), 619-625.
- Bobu, E., and V. I. Popa, **1998**. *Procese chimico-coloidale la fabricarea hârtiei.*: Editura Cermi , Iași, România. pp.133-174.
- Bordenave, N., S. Grelier, and V. Coma, **2010**. Hydrophobization and Antimicrobial Activity of Chitosan and Paper-Based Packaging Material. *Biomacromolecules* **11**, 88-96.
- Chiu, H. T., R. L. Chen, P. Y. Wu, and T. Y. Chiang, **2007**. A study on the effects of the degree of deacetylation of chitosan films on physical and antibacterial properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **46**(12), 1121-1127.
- Ciolacu, F., Nicu, R., **Balan, T.**, and Bobu, E., **2017**. Chitosan Derivatives as Bio-based Materials for Paper Heritage Conservation. *BioRes.* **12**(1), 735 – 747.
- Ciolacu, F., R. Parpalea, and E. Bobu, **2003**. Carboxymethyl Chitosan as multi-functional bioadditive in papermaking. *The 13th International Symposium on Cellulose Chemistry and Technology*. Iași-Romania, 3-5 septembrie, pp. 192-194.

- Fahnestock, K. J., M. S. Austero, and C. L. Schauer, **2011**. Natural Polysaccharides: From Membranes to Active Food Packaging. In *Biopolymers: Biomedical and Environmental Applications*, edited by S. Kalia and L. Averous. Scriver Publishing LLC., Salem, MA, USA. pp.59-78
- Fernandez-Pan, I., K. Ziani, R. Pedrosa-Islas, and J. I. Mate, **2010**. Effect of Drying Conditions on The Mechanical and Barrier Properties of Films Based on Chitosan. *Drying Technology*, 28(12), 1350-1358.
- Kean, T., and M. Thanou, **2010**. Biodegradation, biodistribution and toxicity of chitosan. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 31(6), 3-11.
- Kirwan, M. J., **2005**. Paper-based flexible packaging. In: *Paper and Paperboard Packaging Technology*, edited by M. J. Kirwan. Blackwell Publishing Ltd., Oxford, UK. pp. 85-91
- Lupei, M, **2012**. *Cercetări privind sinteza unor aditivi multifuncționali pentru aplicații la fabricarea hârtiei*. Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași, România.
- Nicu, R., M. Lupei, **T. Balan**, and E. Bobu, **2013**. Alkyl-chitosan as Paper Coating Material to Improve Water Barrier Properties. *Cellulose Chemistry and Technology* **47**(7-8), 623-630.
- Nicu, R., E. Bobu, and J. Desbrieres, **2011**. Chitosan as polycationic electrolyte in wet-end papermaking systems. *Cellulose Chemistry and Technology* **45**(1), 105-111.
- Panel on Food Contact Materials, Enzymes, Flavours and Processing Aids, **2015**. Scientific Opinion on the safety evaluation of the substance zinc oxide, nanoparticles, uncoated and coated with [3-(methacryloxy)propyl] trimethoxysilane, for use in food contact materials. *EFSA Journal* **13**(4), 4064-4072.
- Parks, S. Y., K. S. Marsh, and J. W. Rhim, **2002**. Characteristics of different molecular weight chitosan films as affected by the type of organic solvents. *Food Engineering and Physical Properties*, **67**(1), 194-197.
- Poshkus, A.C, **1983**. Improved synthesis of basic zinc acetate, hexakis(.mu.-acetato)-.mu.-oxotetrazinc. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **22**(2), 380-381.
- Raafat, D., and H. G. Sahl, **2009**. Chitosan and its antimicrobial potential - a critical literature survey. *Microbial Biotechnology*, **2**(2), 196-201.
- Raafat, D., and H. G. Sahl, **2009**. Chitosan and its antimicrobial potential - a critical literature survey. *Microbial Biotechnology*, **2**(2), 196-201.
- Robertson G.L., **2008**. State-of-the-art biobased food packaging materials. In: *Environmentally compatible food packaging*, edited by E. Chiellini. Woodhead Publishing, Boca Raton, Florida, USA. pp. 7-23
- Smithers-Pira, **2015a**. *The Future of Global Packaging to 2020*. Smithers-Information Ltd, Leatherhead, Surrey, UK. [Interactiv] Available at: <http://www.smitherspira.com/industry-market-reports/packaging/the-future-of-global-packaging-markets-to-2020>
- Tang, Lie-Gui, and David N.-S. Hon, **2000**. Chelation of chitosan derivatives with zinc ions. II. Association complexes of Zn²⁺ onto O,N-carboxymethyl chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*, **79**(8), 1476-1485.
- The European Commission, **2011**. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food.
- Thirumavalavan, M., K.-L. Huang, and J.-F. Lee, **2013**. Preparation and Morphology Studies of Nano Zinc Oxide Obtained Using Native and Modified Chitosans. *Materials* **6**(9), 4189-4212.

Lista lucrărilor realizate în perioada 2012-2017

Lucrări publicate în reviste cotate ISI

1. Ciolacu F., Nicu R., **Balan T.**, and Bobu E., **2017**. Chitosan derivatives as bio-based materials for paper heritage conservation, *BioResources* 12(1), 735 – 747.
2. Nechita P., Bobu E., Parfene G., **Balan T.**, **2015**. Antimicrobial coatings based on chitosan derivatives and quaternary ammonium salts for packaging paper applications, *Cellulose Chemistry and Technology*, **49**(7-8), 625-632.
3. **Balan T.**, Guézennec C., Nicu R., Ciolacu F., Bobu E., **2015**. Improving barrier and strength properties of paper by multi-layer coating with bio-based additives, *Cellulose Chemistry and Technology*, **49** (7-8), 607-615.
4. Nicu R., Lupei M., **Balan T.**, Bobu E., **2015**. Alkyl-chitosan as paper coating to improve water barrier properties, *Cellulose Chemistry and Technology*, **47**(7), 623-630.

Cerere brevet

1. Bobu E., Nicu R., Ciolacu F., Obrocea P., Măluțan T., **Balan T.**, Ardelean E., Puică N. M., **2016**. *Multifunctional materials based on chitosan and procedure for their application in paper heritage conservation*. Cerere brevet nr. 131122A0/30.05.2016, OSIM București, România.

Lucrări prezentate la conferințe

1. Bobu E., **Balan T.**, Ciolacu, F. and Nicu R., **2016**. Active Packaging Paper Based on Biodegradable and Renewable Resources. *The 2016 Global Conference on Polymer and Composite Materials* (PCM 2016), 23-26 May, Hangzhou, China.
2. **Balan T.**, Ciolacu F., Nicu R., Bobu E., **2016**. Barrier and antimicrobial paper coatings based on the chitosan derivatives and zinc oxide particulates. *PTS Innovative Packaging Symposium*. Munich-Germany, 6-7 april, 2016
3. Bobu E., Ciolacu F., Nicu R., **Balan T.**, **2015**. Water soluble chitosan derivatives as multifunctional additives for paper coating. *9th International Paper and Coating Chemistry Symposium*. University of Tokyo, 29-31 October 2015
4. **Balan T.**, Ciolacu F., Nicu R., Bobu E., **2015**. Composite films based on chitosan as barrier coatings for paper. *The 8th International Symposium on Advanced Technologies for the Pulp, Paper and Corrugated Board Industry*. Brăila-România, 15 -18 September 2015
5. **Balan T.**, Ciolacu F., Nicu R., Bobu E., Guézennec C., **2014**. Improvement of paper strength and barrier properties by multi-layer coating with bio-based formulas. *PTS Symposium on Innovative Packaging*. Munich-Germany, 20-21 May
6. Bobu E., Ciolacu F., Obrocea P., Nicu R., **Balan T.**, **2013**. Chitosan derivatives as consolidation materials in paper heritage conservation. *The 7th International Symposium on Advanced Technologies for the pulp and Paper Industry*. Brăila-România, 3 – 5 September, 2013
7. Lupei M., Nicu R., **Balan T.**, Bobu E., **2012**. Chitosan derivatives as sustainable alternative of conventional papermaking additives. *Centenary of Education in Chemical Engineering*. Iași-România, 28-30 nov., 2012