

CERCETĂRI PRIVIND ÎMBUNĂTĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-MECANICE ȘI A STRUCTURII MATERIALELOR PENTRU AMBALARE BIODEGRADABILE DIN MATERII PRIME AUTOHTONE

Autoritatea contractanta, sursa de finantare: UNITATEA EXECUTIVĂ PENTRU FINANȚAREA ÎNVĂȚĂMÂNTULUI SUPERIOR, A CERCETĂRII, DEZVOLTĂRII ȘI INOVĂRII

Programul: IDEI

Tipul de proiect: Proiecte de Cercetare Exploratorie tip PCE

Codul proiectului: PN-II-ID-PCE-3-0795

Domeniul: PE

Contract nr.: 284 / 20.10.2011, Act Aditonal Nr. 1/2013, Act Aditonal Nr. 2/2014, Act Aditonal Nr. 3/2015, Act Aditonal Nr. 4/2015.

Perioada de derulare: 2011 – 2016

Contractor: INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTATE PENTRU MAȘINI ȘI INSTALAȚII DESTINATE AGRICULTURII ȘI INDUSTRIEI ALIMENTARE/INMA BUCUREȘTI, cu sediul în București, B-dul Ion Ionescu de la Brad, nr. 6, tel. 0212693250, fax 0212693273, email: icsit@inma.ro.

Echipa de cercetare:

Prof.dr.fiz. COZAR Onuc- Director de proiect,

Ing. Cota Constantin – CS – II ; Dr. ing.Cioica Nicolae – IDT – II ; Ing. Nagy Elena Mihaela – CS – III ; Dr. ing. Gageanu Paul – CS I ; Dr.ing. Constantin Nicolae – CS I; Ing. Neagoe Valerica – CS III; Mat. Cardei Petru – CS II; Dr.ing. Muraru Vergil – CS I ; Dr.ing.Paun Anisoara – CS I; Dr. ing.Vladut Valentin – CS II; Ing.Vadutoiu Laurentiu Constantin – ACS; Ec. Cristea Oana Diana – ACS; Dr.ing. Sorica Cristian Marian – CS; Dr.ing. Manea Dragos – CS; Dr.ing. Badanoiu Bianca – CS III; Ing. Nedelcu Daniela – CS II; Dr.ing. Muraru Cornelia – CS I; Dr.ing. Drambei Petronela – CS I; Dr.ing. Nedelcu Mihai – CS III; Dr.ing. Ganea Ion – IDT II; Dr.ing. Ciuperca Radu – CS II; Ing. Milea Dumitru – CS II ; Ing. Sfaru Raluca – CS III; Nastasescu Rodica – tehn. ; Pop Teodor Traian – techn.

OBIECTIV GENERAL

Dezvoltarea cunoașterii prin cercetare fundamentală și cercetări avansate pentru rezolvarea unor probleme complexe, de frontieră, care presupun o abordare interdisciplinară între fizică-chimie-biologie-inginerie. Proiectul își propune ca, prin controlul unor fenomene la nivel nanostructural, să facă posibilă îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice și a structurii materialelor pentru ambalare antișoc biodegradabile din materii prime autohtone.

OBIECTIVE SPECIFICE

- Caracterizarea experimentală fizico-chimică a materiilor prime și investigarea efectelor de plastifiant asupra structurii și proprietăților combinațiilor de materii prime autohtone de diferite tipuri și concentrații.
- Studiul procesabilității rețetelor pe baza de materii prime autohtone la realizarea materialelor pentru ambalaje biodegradabile.

- Caracterizarea structurala si fizico-mecanica a materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone.
- Studiul comparativ al rezultatelor obtinute
- Elaborarea unei teze de doctorat

ETAPELE DE DERULARE ALE PROIECTULUI

ETAPA 1: 2011

OBIECTIVE

Cercetarea si evaluarea metodelor de productie și caracterizare a ambalajelor biodegradabile

ACTIVITATI ASOCIATE

- 1.1. Documentarea științifică privind metodele si tehnicile anticipate a fi folosite în cadrul întregului proiect*
- 1.2. Stabilirea metodologiilor de lucru*
- 1.3. Elaborarea unei pagini web.*

ETAPA 2: 2012

OBIECTIVE

1. Caracterizarea experimentală fizico-chimică a materiilor prime

ACTIVITATI ASOCIATE

- 1.1. Sinteza si achiziția componentilor necesari*
- 1.2. Investigații spectroscopice asupra materiilor prime achiziționate*

2. Investigarea efectelor de plastifiant asupra structurii si proprietăților combinațiilor de materii prime autohtone de diferite naturi si concentrații

ACTIVITATI ASOCIATE

- 2.1 .Identificarea transformărilor de fază la încălzire in prezența plastifiantilor*
- 2.2 .Identificarea transformărilor de fază la încălzire si forfecare in prezența plastifiantilor*
- 2.3 .Efectuarea de măsurări reometrice la diferite temperaturi, tensiuni si viteze de sollicitare*
- 2.4 Efectuarea de măsurări la nivel microscopic (RMN) asupra comportamentului vâscoelastic*
- 2.5 Inregistrarea spectrelor IR si Raman*
- 2.6 Descrierea matematică și fizică a procesului de “curgere” a lanțurilor polimerice*
- 2.7 Stabilirea protocolului optim pentru investigarea efectului de plastifiant asupra structurii si proprietăților combinațiilor analizate*

3. Studiul procesabilității materiilor prime autohtone la realizarea materialelor pentru ambalaje biodegradabile

ACTIVITATI ASOCIATE

- 3.1 Experimentări de realizare a ambalajelor la diferite configurații ale melcilor*

- 3.2 Experimentări de realizare a ambalajelor la diferite turații ale melcilor
- 3.3 Experimentări de realizare a ambalajelor la diferite debite de alimentare
- 3.4 Experimentări de realizare a ambalajelor la diferite temperaturi în zonele extruderului și cilindrilor de laminare

4 Raportarea și diseminarea rezultatelor științifice

ACTIVITATI ASOCIATE

- 4.1. Prezentarea rezultatelor la 2 conferințe internaționale
- 4.2. Elaborarea și trimiterea spre publicare a 2-3 lucrări la reviste internaționale cotate ISI

ETAPA 3: 2013

OBIECTIVE

1. **Caracterizarea structurală și fizico-mecanică a materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone (Partea 1)**

ACTIVITATI ASOCIATE

- 1.1. Caracterizarea structurală microscopică prin IR, Raman, RES și RMN
- 1.2. Investigații ale suprafeței prin SEM
- 1.3. Caracterizarea fizică: grad de expandare, densitate, analiza termică, stabilitate

2. **Raportarea și diseminarea rezultatelor științifice**

ACTIVITATI ASOCIATE

- 2.1 Prezentarea rezultatelor la 1 conferința internațională
- 2.2 Elaborarea și trimiterea spre publicare a 1-2 lucrări la reviste internaționale cotate ISI

ETAPA 4: 2014

OBIECTIVE

1. **Caracterizarea structurală și fizico-mecanică a materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone (Partea 2)**

ACTIVITATI ASOCIATE

- 1.1. Caracterizarea mecanică: rezistența la tracțiune, rezistența la compresiune, reziliența
- 1.2. Studiul biodegradabilității în apă prin măsurători de viscozitate și RMN

2. **Raportarea și diseminarea rezultatelor științifice**

- 2.1 Prezentarea rezultatelor la 1 conferința internațională
- 2.2 Elaborarea și trimiterea spre publicare a 1 lucrare la reviste internaționale cotate ISI

ETAPA 5: 2015

OBIECTIVE

1. Studiul comparativ al rezultatelor obtinute

ACTIVITATI ASOCIATE

- 1.1. Studiul influentei naturii si proportiei componentilor asupra caracteristicilor ambalajelor*
- 1.2. Analiza influentei parametrilor regimului de lucru asupra caracteristicilor ambalajelor*

2. Raportarea si diseminarea rezultatelor stiintifice (Partea 1)

ACTIVITATI ASOCIATE

- 2.1 Prezentarea rezultatelor la o conferinta internationala*
- 2.2 Elaborarea și trimiterea spre publicare a unei lucrări la o revista internațională cotate ISI*

3. Studiu privind variantele optime care conduc la imbunătățirea structurii si proprietăților fizico-mecanice ale materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone (Partea 1)

ACTIVITATI ASOCIATE

- 3.1 Analiza si interpretarea rezultatelor.*

ETAPA 6: 2016

OBIECTIVE

1. Studiu privind variantele optime care conduc la imbunătățirea structurii si proprietăților fizico-mecanice ale materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone (partea a II-a)

ACTIVITATI ASOCIATE

- 1.1. Optimizarea caracteristicilor si parametrilor de lucru*

2. Raportarea si diseminarea rezultatelor stiintifice (Partea a II-a)

ACTIVITATI ASOCIATE

- 2.1 Prezentarea rezultatelor la o conferinta internationala*
- 2.2 Elaborarea și trimiterea spre publicare a 2 lucrări la reviste internațională cotate ISI*

REZUMATUL PROIECTULUI

Scopul principal al acestui proiect este dezvoltarea cunoașterii prin cercetare fundamentală, cercetări

avansate pentru rezolvarea unor probleme complexe, de frontieră, care presupun o abordare interdisciplinară între fizică-chimie-biologie-inginerie.

Proiectul își propune ca, prin controlul unor fenomene la nivel nanostructural, să facă posibilă îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice și a structurii materialelor pentru ambalare antișoc biodegradabile din materii prime autohtone, care au un conținut de amiloza de max. 25%.

În acest scop, se va analiza dependența dintre structura amidonului, rețeta utilizată, regimul utilizat la procesarea prin extrudare și laminare (configurația melcilor, turația, debitele de alimentare, temperaturile) și structura și proprietățile fizico-mecanice ale ambalajului realizat. Efectul concentrației componentelor, efectul tratamentului termic, mecanic și chimic din timpul procesului de prelucrare va fi urmărit atât la scara microscopică prin metode fizice adecvate, reometrie, metode viscoelastice, durabilitate, rezistența la diferiți solvenți, microscopie optică de suprafață, cât și prin metode microscopice, ce oferă informații la nivel molecular și atomic: Raman, IR, RES, RMN. Realizarea obiectivelor proiectului va conduce la dezvoltarea cunoștințelor de bază și creșterea capacității cercetării românești în domeniul specific, cu implicații favorabile asupra competitivității internaționale a cercetării românești.

REZULTATE OBTINUTE

ETAPA I

Etapa 1 a proiectului s-a desfășurat în perioada octombrie - decembrie 2011, a avut ca **obiectiv cercetarea și evaluarea metodelor de producere și caracterizare a ambalajelor biodegradabile** și a fost structurată sub forma a trei activități, astfel:

1. Documentarea științifică privind metodele și tehnicile anticipate a fi folosite în cadrul întregului proiect
2. Stabilirea metodologiilor de lucru
3. Elaborarea unei pagini web.

Concluziile raportului științific au fost următoarele:

- A fost realizată o documentare științifică privind metodele și tehnicile aplicate sau potențial aplicabile pentru fabricarea și caracterizarea materialelor biodegradabile, în special a celor folosite ca ambalaje de umplere antișoc.
- Cercetările în domeniu pe plan mondial pun în evidență faptul că procesarea polimerilor naturali, în special extrudarea amidonului, este mult mai complicată și mai greu de controlat decât la polimerii sintetici, deoarece aceasta implică multiple transformări fizice și reacții chimice cum sunt: difuzia apei, umflarea granulelor, gelatinizarea, descompunerea, topirea și cristalizarea.
- Cercetările noastre vor avea în vedere în special mecanismul gelatinizării, care este cea mai importantă dintre aceste transformări de fază, fiind fenomenul de bază care asigură calitatea produsului finit.
- Metodologia de lucru care va fi utilizată va permite identificarea transformărilor de fază la încălzirea și forfecarea prin extrudare ale amidonului, în lipsa și în prezența plastifiantilor. Această identificare se va realiza prin analiza termică instrumentalizată. Se vor efectua măsurări reometrice la diferite temperaturi, tensiuni și viteze de solicitare. Pentru obținerea de informații referitoare la structura amestecurilor la nivel molecular și atomic se vor efectua măsurări prin metode microscopice (RMN, IR și Raman).
- Pagina web a proiectului va oferi factorilor interesați informații referitoare la rezultatele obținute pe tot parcursul derulării proiectului.
- Rezultatele obținute în etapa 1/2011 au o valoare teoretică și vor fi folosite ca bază științifică în etapele următoare ale proiectului.

ETAPA 2 a proiectului s-a desfășurat în perioada ianuarie - decembrie 2012 și a avut următoarele **obiective**:

1. Caracterizarea experimentală fizico-chimică a materiilor prime

2. Investigarea efectelor de plastifiant asupra structurii și proprietăților combinațiilor de materii prime autohtone de diferite naturi și concentrații
3. Studiul procesabilității materiilor prime autohtone la realizarea materialelor pentru ambalaje biodegradabile
4. Raportarea și diseminarea rezultatelor științifice

Componenții utilizați în rețetele studiate la această etapă au fost amidonul ca materie primă de bază și, glicerina și apa, ca și plastifianți. S-a folosit amidon nativ autohton, produs de firma Amylon SA Sibiu, glicerina achiziționată de la SC Nordic Invest SRL Cluj Napoca și apa de la rețeaua orasului.

În vederea **caracterizării experimentale fizico-chimice a materiilor prime** au fost efectuate analize chimice precum și *investigații spectroscopice*.

Umiditatea, raportă la substanța umedă, a amidonului, determinată prin metoda prin uscare în etuvă conform ISO 1666:1996, a fost 10,76%, iar conținutul de amiloză, determinat folosind metoda de hidratare, centrifugare, concentrare în vid și precipitare cu metanol, a fost de 21%.

Glicerina a avut o concentrație de 99,5% și o densitate de 1,262 g/cm³.

Investigațiile *FT-IR/ATR* au fost efectuate la temperatura camerei pe un spectrometru conventional Equinox 55 (Bruker, Germany) echipat cu un detector DTGC, cuplat cu un dispozitiv ATR (Miracle, Pike Techn.). Rezoluția a fost de 2 cm⁻¹.

Investigațiile *Raman* au fost efectuate cu o rezoluție de 2 cm⁻¹ cu un aparat Bruker FRA 106/S echipat cu un detector cu germanium răcit cu azot. Ca sursa de excitație a fost folosit un laser Nd:YAG de 1064 nm iar puterea laserului măsurată la nivelul probei a fost 350 mW.

Benzile determinate prin aceste investigații spectrometrice, pentru materiile prime, au fost utilizate ca etalon la *investigarea efectelor de plastifiant asupra structurii și proprietăților combinațiilor de materii prime*.

Au fost utilizate 14 combinații de amidon, glicerină și apă. Una dintre probe a fost amidon nativ, cu umiditatea indicată mai sus, iar celelalte combinații au rezultat prin adăugarea la acesta de apă și glicerină în diferite proporții. La șapte dintre acestea s-a menținut constant raportul amidon/glicerină la 4/1 și s-a modificat conținutul de apă între 0 și 31,2%, iar la celelalte șase s-a menținut constant raportul amidon/apă la 5,7/1 și s-a modificat conținutul de glicerină între 0 și 33,2%. Pentru aceste combinații au fost efectuate măsurători DSC, RMN, IR și Raman precum și măsurători reometrice.

Măsurătorile DSC au fost efectuate pe un calorimetru cu baleiaj diferențial de tip Mettler-Toledo DSC1/700/227, echipat cu accesorii de răcire cu azot lichid, și au permis identificarea *transformărilor de fază la încălzire în prezența plastifianților*. A rezultat o scădere a temperaturii de tranziție vitrosă T_g și a temperaturii de topire $M1$ a amestecurilor, acestea fiind de 72 °C, respectiv 120 °C, pentru amestecul cu cel mai mare conținut de plastifianți, mai mică cu 10 °C, respectiv 30 °C, față de cele ale amidonului nativ.

Pentru *identificarea transformărilor de fază la încălzire și forfecare în prezența plastifianților* sau efectuat analize DSC ale produselor obținute din aceste combinații, prin forfecare și încălzire în extruder. Deși, în acest caz, T_g și $M1$ sunt ceva mai mari, totuși, în special temperatura de topire care e necesar să fie cât mai joasă, se menține la o valoare mult mai mică decât în cazul amidonului nativ.

Pentru *efectuarea de măsurări reometrice la diferite temperaturi, tensiuni și viteze de solicitare* a fost utilizat un viscozimetru centrifugal Brookfield tip DV-II+PRO, pe un domeniu de viteze de forfecare între 0 și 3,66 s⁻¹, la temperaturi variind între 40 și 70 °C. S-a constatat că la temperaturi mici ($t = 40$ °C) există o dependență a viscozității amestecului amidon/glicerina/apa funcție de viteza de forfecare care nu respectă modelul newtonian. Dacă temperatura crește ($t = 50$ °C), viscozitatea prezintă în continuare o dependență non-newtoniană de viteza de forfecare, dar valorile sale scad. Dacă temperatura crește în continuare ($t = 60, 70$ °C), această dependență tinde spre liniaritate.

Măsurările *la nivel microscopic de relaxometrie ¹H RMN asupra comportamentului viscoelastic* au fost efectuate cu un spectrometru Bruker Minispec cu un cap de probă de 10 mm la o frecvență Larmor de 19,688 MHz. Distribuțiile timpilor de relaxare spin-rețea T_1 au arătat o variație oscilatorie a gradului de cristalinitate în funcție de conținutul de glicerol și o variație liniară a acestuia cu creșterea conținutului de apă în amestecurile amidon-apă-glicerină utilizate la fabricarea prin extrudare a materialelor de ambalare biodegradabile. Distribuția timpilor de relaxare spin-spin, T_2 ale amidonului nativ și combinațiilor acestuia cu apa prezintă trei componente dinamice. Combinarea amidonului cu glicerina conduce la apariția unei distribuții cu patru picuri, rămânând totuși o parte semnificativă destul de rigidă, celelalte picuri fiind în zona cu comportament dinamic de solid moale și asemănător lichidelor. La amestecurile de amidon cu glicerină și apă se păstrează patru picuri în distribuția T_2 dar are loc o deplasare și mai accentuată spre timp T_2 mai mari, cele trei componente importante fiind în zona cu comportament de solid moale și asemănător

lichidelor. Se poate trage concluzia că adăugarea de glicerină în rețetă conduce la creșterea mobilității lanțurilor polimerice.

Înregistrarea spectrelor IR și Raman ale amestecurilor s-a realizat după metodologia și cu echipamentul prezentat la caracterizarea materiilor prime. Spectrele FTIR ale amestecurilor prezintă schimbări în intensitatea benzilor din zona 1000 cm^{-1} , caracteristică vibrațiilor de întindere ale grupărilor C-C și C-O ale lanțului polizaharidic principal din amiloză și amilopectină. Aceste schimbări sunt în legătură cu schimbarea raportului de fază amorfă și cristalină în funcție de conținutul de plastifianți. S-a constatat că o creștere a conținutului de plastifianți până la 10 - 12% conduce la creșterea de fază amorfă, peste acest conținut apărând fază cristalină. Spectrele Raman ale amestecurilor analizate au arătat o ușoară creștere a intensității benzilor 940 cm^{-1} și 850 cm^{-1} , benzi sensibile la schimbările de cristalinitate, comparativ cu amidonul nativ. S-a constatat o creștere a proporției fazei amorfă din amidon la adăugarea plastifianților până la un procent de 10%.

La descrierea matematică și fizică a procesului de "curgere" a lanțurilor polimerice ale amestecurilor s-a constatat că ecuațiile de forma:

$$\sigma = a(\phi) \cdot \eta(T, \dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}, \text{ unde } a(\phi) = \text{ct. pentru o concentrație dată, și}$$

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = \eta_0(T) + b(T) \cdot (\dot{\gamma})^{1,17}$$

unde: $\eta_0(T)$ rezultă la intersecția curbelor experimentale cu ordonata,

1,17 este coeficientul ecuației exponentiale ce aproximează cel mai bine fiecare din aceste curbe la o temperatură dată

$b(T)$ a fost determinat utilizând softul Kaleidagraph.

descriu corect matematic și fizic procesul de curgere a lanțurilor polimerice ale amestecurilor.

Pe baza rezultatelor obținute la realizarea acestui obiectiv, care arată că metodele folosite sunt aplicabile pentru punerea în evidență a proceselor și transformărilor ce au loc la acțiunea plastifianților asupra amidonului, s-a stabilit *protocolul optim pentru investigarea efectului de plastifiant asupra structurii și proprietăților combinațiilor analizate*. Acest protocol cuprinde metodologia de lucru și modul de prelucrare și interpretare a datelor pentru fiecare investigație: calorimetria diferențială de baleaj (DSC) - pentru identificarea transformărilor de fază la încălzire în prezența plastifianților fără și cu forfecare, reometria - pentru investigarea proprietăților de curgere, rezonanța magnetică nucleară (RMN) - pentru măsurări la nivel microscopic și determinarea comportamentului viscoelastic, spectroscopia în infraroșu (IR) și Raman - două tehnici care prin capacitatea diferită de a sesiza vibrațiile la nivel molecular dau indicații complementare asupra structurii amidonului în amestec cu plastifianții.

În vederea *studiului procesabilității materiilor prime autohtone la realizarea materialelor pentru ambalaje biodegradabile* s-au făcut experimentări pe un extruder tip „ZK 25”, fabricație Collin GmbH, Germania cu doi melci modulari corotativi. Au fost realizate ambalaje de umplere cu trei configurații și trei turații diferite ale melcilor. S-au făcut de asemenea experimentări cu trei debite diferite de alimentare, trei temperaturi diferite în zona matriței și trei game diferite de temperaturi pe lungimea extruderului.

În etapele următoare ale proiectului se va efectua caracterizarea structurală și fizico-mecanică a produselor obținute la aceste experimentări și se vor stabili variantele optime care conduc la îmbunătățirea structurii și proprietăților fizico-mecanice ale materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone.

Rezultatele cercetărilor efectuate în această etapă a proiectului au fost *diseminate prin lucrări prezentate la 3 conferințe internaționale și trimiterea spre publicare a 2 lucrări la reviste internaționale cotate ISI*.

Lucrari publicate in reviste ISI

- O. Cozar, C. Cota, N. Cioica, E.M. Nagy, L. Tibre, FT - IR investigation of the plasticizers effects on the native corn starch macrostructure, Studia Univ. Babeș-Bolyai, Chemia, LVII, 4, 23-32, (2012)

- N.Cioica, R. Fechete, C. Cota, E.M. Nagy, O. Cozar , L. David , NMR relaxation Investigation of the native corn starch structure with plasticizers, Journal of Molecular Structure, 1044, 128-133 (2012)

Lucrari publicate in volumele unor conferinte internationale indexate ISI

- N. Cioica, M. Tomoaia-Cotișel, C. Cota, M. Feneșan, A. Mocanu, E. M. Nagy, The influence of plastifiants' content on rheology, microstructure and expansion index of corn starch - based packing peanuts, Proceedings of the 40th International Symposium „Actual Tasks on Agricultural Engineereing", Opatija, Croatia, 395-402 (2012).
- N.Cioica, R. Fechete, C. Cota, E.M. Nagy, O. Cozar, L. David , NMR investigation of the structure of corn starch with plasticizers used to obtain loose fill packing, 31st European Congress on Molecular Spectroscopy, Cluj-Napoca, Romania, Poster PS1-13 si Book of Abstracts, 170 (2012).
- N.Cioica, R. Fechete, C. Cota, E.M. Nagy, O. Cozar , C.V.Pop, Structural changes of the corn starch from Romania used to make biodegradable packaging, Proceedings of the 41th International Symposium „Actual Tasks on Agricultural Engineereing", Opatija, Croatia, 398-404 (2013),

Lucrari publicate in reviste indexate BDI

- N.Cioica, R. Fechete, O. Cozar, C. Cota , Investigate the effect of some plasticizers on the macrostmcture of corn starch used to obtain biodegradable packaging, INMATEH - Agricultural Engineering, Tome 36, 6972, (2012)

ETAPA 3 a proiectului s-a desfășurat în perioada ianuarie - decembrie 2013. Aceasta etapa a avut ca urmatoarele *obiective*.

1. Caracterizarea structurala si fizico-mecanica a materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone (Partea 1)
2. Raportarea si diseminarea rezultatelor stiintifice

In cadrul primului obiectiv s-a efectuat caracterizarea structurala microscopica prin IR, Raman, RES si RMN, investigarea microstructurii suprafetelor in sectiunea transversala si longitudinala a probelor prin SEM si caracterizarea fizica in ceea ce priveste gradul de expandare, densitatea, analiza termica si stabilitatea ambalajelor biodegradabile realizate la etapa anterioara din materii prime autohtone.

Pe langa caracterizarea efectiva s-a facut o analiza a evolutiei rezultatelor pe timpul experimentarilor si, pe aceasta baza, pentru produsul cel mai reusit obtinut la experimentari, s-au comparat caracteristicile acestuia cu cele ale unui produs etalon, fabricat de FP International, SUA.

Investigațiile FT-IR/ATR si Raman au fost efectuate la temperatura camerei pe echipamentele si in conditiile de examinare prezentate la etapa 2.

Benzile de absorbtie de la 2930 cm^{-1} si 2860 cm^{-1} sunt atribuite vibratiilor grupelor CH_2 . Absorbtiile din regiunea 1338 cm^{-1} sunt cauzate de modurile de incovoiere a unghiurilor O-C-H, C-C-H si C-O-H din formatiunile de amiloza si amilopectina.

Varfurile puternice de absorbtie aparute in regiunea $1150 - 900\text{ cm}^{-1}$ sunt atribuite vibratiilor de intindere C-C si C-O. Benzile din regiunea 1000 cm^{-1} sunt sensibile la schimbarile in cristalinitate si intensitatea benzii de 1000 cm^{-1} determina orientarea in legatura de hidrogen intermoleculara a CH si CH_2 in CH_2OH .

Se pot face corelatii intre schimbarile in intensitate a unor benzi din regiunea de 1000 cm^{-1} (999 , 1015 cm^{-1}) si fazele cristalina si amorfa a diferitelor probe extrudate. Astfel, absorbtia intensa la 999 cm^{-1} poate fi atribuita domeniilor cristaline hidratate, pe cand banda la 1015 cm^{-1} releva contributia amorfa a plastifiantilor in probele extrudate. In acelasi timp, pentru probele extrudate, banda de 1015 cm^{-1} este mai intensa decat banda de 999 cm^{-1} , rezultand astfel ca in probele de extrudate prevaleaza domeniul amorf.

Scaderea intensitatii benzilor de la 3300 cm^{-1} si 1645 cm^{-1} este in legatura cu cantitatea de apa pierduta in timpul procesarii, aceasta cantitate fiind cu atat mai mare cu cat amestecul procesat a continut o cantitate mai mare de plastifianti raportat la continutul de amidon. Raportul între benzile din jurul valorii de 1000 cm^{-1} ($1017/991$) care sunt in directa legatura cu gradul de cristalinitate al amabalajului scade cu cresterea continutului de plastifianti din reteta, in cazul ambalajului de cea mai buna calitate, cele doua faze, cristalina si amorfa, avand ponderi foarte apropiate. De asemenea, scad in intensitate, benzile de absorbtie din zona 1150 cm^{-1} si 1078 cm^{-1} , ceea ce indica o crestere a influentei plastifiantilor asupra structurii

ambalajului.

Spectrele FT-IR ale amestecului cu un raport amidon/glicerină/apa: 68/17/15 înainte și după extrudare și al produsului etalon arată existența a două benzi de 3000 cm^{-1} și 1650 cm^{-1} care sunt atribuite vibrațiilor de întindere și de încovoiere ale apei. Celelalte absorbții provin de la modurile vibratională ale amilozei și amilopectinei, principalele componente ale amidonului.

În cazul *spectrelor Raman* schimbările în intensitate observate la benzile de absorbție 2902 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} , 1120 cm^{-1} , 850 cm^{-1} și 474 cm^{-1} cu conținutul total și raportul diferit de plastifianți indică schimbări în raportul cristalin-amorfi al extrudatelor. În principiu partea amorfă a extrudatelor este determinată de amiloza și ramificațiile liniare ale amilopectinei iar partea cristalină este determinată de lanțurile ramificate ale amilopectinei.

Având în vedere că raportul între amiloza și amilopectina rămâne constant, rezultă că raportul între partea amorfă și cristalină a extrudatului depinde de numărul de legături de hidrogen care sunt responsabile de rigidizarea acestuia.

Analizele FT-IR și Raman au permis interpretarea influenței conținutului de plastifianți asupra produselor extrudate în funcție de cantitatea și raportul plastifiantilor din rețete dar nu au apărut modificări semnificative ale spectrelor în funcție de condițiile de procesare folosite la experimentari.

În vederea caracterizării prin *Rezonanța electronică de spin (RES)*, probele de ambalaj au fost expuse la radiații γ de la o sursă de ^{60}Co (GAMMA CHAMBER 900) în condiții ambientale. Spectrele RES au fost înregistrate la temperatura camerei, cu un spectrometru JEOL-JES-3B, care operează în banda X ($\sim 9,5\text{ MHz}$), cu o modulație a câmpului de 100 kHz , echipat cu un sistem de achiziție computerizat. Analiza simulată pe calculator a spectrelor pentru obținerea parametrilor magnetici caracteristici a fost făcută folosind un program care este disponibil pe Internet (<http://alfred.niehs.nih/LMB>).

Pentru proba de ambalaj obținut prin procesarea amestecului amidon/glicerină/apa 68/17/15, spectrul RES al probei iradiate constă dintr-un triplet și un dublet intens centrate în jurul valorii $g = 2,0035$. Tripletul poate fi atribuit radicalului CH_2OH iar dubletul radicalului OH din structura amidonului. Despicarea hiperfină în cazul tripletului este de $26,1\text{ G}$ iar în cazul dubletului de 32 G .

Măsurătorile de *relaxometrie ^1H RMN* asupra comportamentului viscoelastic al probelor au fost efectuate la temperatura camerei pe echipamentele și în condițiile de examinare prezentate la etapa 2.

Rezultatul măsurătorilor pentru timpul de relaxare spin-rețea, T_{1s} a oferit informații referitoare la morfologia și gradul de cristalizare al probelor. S-a observat o creștere a componentei amorfe pentru ambalajul reprezentat de proba obținută prin extrudarea amestecurilor cu un raport amidon/glicerină/apa 68/17/15 la care picul mare este localizat la $T_1 \sim 90\text{ ms}$ iar picul mic este localizat la $T_1 \sim 15\text{ ms}$, comparativ cu celelalte probe, la care picul mare se situează la $T_1 \sim 65\text{ ms}$ iar picul mic la $T_1 \sim 5\text{ ms}$.

Pentru produsul etalon s-a constatat de asemenea că are picul mare este localizat la $T_1 \sim 90\text{ ms}$, zona care poate fi asociată cu faza amorfă.

Din distribuția timpilor de relaxare spin-spin T_2 , s-a observat că în cazul probei menționată mai sus, care îndeplinește cel mai bine condițiile impuse unui ambalaj de umplere antisoc, picurile din zona mobilă sunt mai accentuate.

Spectrele ^{13}C CP/MAS NMR ale aceluiași probe extrudate au fost obținute pe un spectrometru Bruker Avance III la temperatura camerei, utilizând o frecvență de spin de 14 kHz . Analiza spectrelor a arătat că cel mai pronunțat comportament cristalin apare în spectrul amestecului înainte de extrudare.

Microstructura probelor extrudate, analizate și cu metodele anterioare, și a probei etalon, în secțiune transversală și longitudinală, a fost analizată prin *microscopia cu scanare electronică (SEM)*, utilizând un microscop fabricat de FEI Company, Olanda, cu un detector secundar de electroni Everhart Thornley (ETD).

Analizând imaginile probelor selecționate s-a observat că o dată cu scăderea conținutului de glicerină și creșterea conținutului de apă, până la o limită care asigură un produs ce poate fi utilizat ca ambalaj de umplere, are loc o schimbare a formei porilor și o creștere a mării acestora. Astfel se trece de la pori închiși, alungiti și destul de mici, la pori semideschiși, cu o formă echilibrată pe cele trei direcții și mult mai mari. De asemenea, la proba cu un conținut optim de plastifianți porii sunt separați între ei de puncte destul de subțiri.

Schimbările în structura probelor analizate permit și explicarea diferenței între *indicele de expansiune* ($\text{min.}5,6\%/ \text{max.}25\%$) și *densitățile aparente* ($\text{max.} 0,560\text{ g/cm}^3/\text{min.}0,012\text{ g/cm}^3$) ale probelor.

Stabilitatea termică a probelor extrudate a fost investigată prin analiza termică diferențială (TG-DTA) utilizând un Analizor DTG 60H produs de firma Shimadzu, Japonia. S-a observat că până la $\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ proba

pierde din greutate initiala, In continuare greutatea probei se mentine constanta pana la ~ 210 °C dupa care au loc pierderi mari de greutate datorita degradarii componentilor, in principal a amidonului. Între 50 °C si 210 °C, probele analizate sunt stabile termic.

Lucrari publicate in reviste ISI

- O. Cozar, N.Cioica, C. Filip, C. Cota, Structural FT-IR and ¹³C CP/MAS NMR investigation of native starch with plasticizers before and post extrusion process, Studia Univ. Babeş-Bolyai, Chemia, LVIII, 4, 275-283 (2013)

Lucrari publicate in revistele unor conferințe internationale indexate ISI

- O. Cozar, C. Filip, N.Cioica, C. Cota, C. Tripon, E.M. Nagy, Determination of the Structural Changes by Raman and ¹³C CP/MAS NMR Spectroscopy on Native Corn Starch with Plasticizers, AIP Conference Proceedings 1565, 39-42 (2013)

Lucrari publicate in reviste indexate BDI

- G. Fodorean, C. Cota N. Cioica, Influence of rotation speed during extrusion to the properties and morphology of biopolymers blend, Acta Technica Napocensis, Series: Applied Mathematics and Mechanics Vol.56, Issue III, 493-496 (2013)

Etapa 4 a proiectului s-a desfasurat în perioada decembrie 2013-decembrie 2014. Aceasta etapa a avut urmatoarele **obiective**:

1. Caracterizarea structurala si fizico-mecanica a materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone (Partea 2)
2. Raportarea si diseminarea rezultatelor stiintifice

In cadrul acestui obiectiv s-a efectuat caracterizarea mecanica in ceea ce priveste rezistenta la tractiune, rezistenta la compresiune si rezilienta precum si studiul biodegradabilitatii în apa prin masuratori de vascozitate si RMN.

Si la acest obiectiv, pe langa caracterizarea efectiva s-a facut o analiza a evolutiei rezultatelor pe timpul experimentarilor si, pe aceasta baza, pentru produsul cel mai reusit obtinut la experimentari, s-au comparat caracteristicile acestuia cu cele ale unui produs etalon, fabricat de FP International, SUA (<http://www.fpintl.com/application-bible.htm>)

Activitatea de *caracterizare fizico-mecanica* a fost efectuata pe epruvetele din material biodegradabil pe baza de amidon si au constat in incercari la tractiune, incercari de compresiune si incercari de rezilienta

Incercarile mecanice s-au efectuat pe o masina de incercat la tractiune-compresiune INSTRON-3366 Rezultatele obtinute in urma solicitarii la tractiune sunt prezentate in Tabelul 1.

Tab.1 Valori obtinute la incercarea la tractiune

Epruveta	Forța maxima N _{max} [kgf]	Aria sectiunii initiale A ₀ [mm ²]	Tensiunea de rupere σ _{rt} = N _{max} / A ₀ [kgf/mm ²]	Alungire totala Δl [mm]	Deformatia specifica ε=Δl/l [%]	Lungimea activa a epruvetei l [mm]
Ambalaj INMA	1,65	201,06	0,0082	14,2	129,09	11
Ambalaj etalon	1,5	154,46	0,0097	15,1	137,27	11

Rezultatele obtinute in urma solicitarii la compresiune sunt prezentate in Tabelul 2.

Tab.2 Valori obtinute la incercarea la compresiune

Epruveta	Forța maxima N _{max} [kgf]	Aria sectiunii initiale A ₀ [mm ²]	Tensiunea de rupere la compresiune σ _{rt} = N _{max} / A ₀ [kgf/mm ²]	Scurtarea Δl [mm]	Deformatia specifica ε=Δl/l [%]	Lungimea l [mm]
Ambalaj INMA	34,0	201,06	0,1691	22,5	90,00	25
Ambalaj mostra	19,5	154,46	0,1262	39,5	94,04	42

Pentru calcul rezilientei s-a folosit metoda raportarii lucrului mecanic de rupere la aria sectiunii de rupere.

$$KCU=L / A \text{ (J / mm}^2\text{) in}$$

care: L este lucrul mecanic consumat pentru ruperea epruvetei,
A - aria sectiunii de rupere, (mm²)

Lucrul mecanic consumat s-a determinat prin masurare cu un aparat de laborator tip pendul CHARPY. Acesta are domeniul de masurare intre 0 si 0.4 J.

Rezultatele sunt prezentate in Tabelul 3

Tab.3 Valori obtinute la incercarea de rezilienta

Epruveta	Lucrul mecanic [J]	Aria sectiunii de rupere A ₀ [mm ²]	Rezilienta KCU= L/A [J/mm ²]
Ambalaj INMA	0,08	121,25	6,59 * 10 ⁻⁴
Ambalaj mostra	0,084	121,25	6,92 * 10 ⁻⁴

Studiul biodegradabilitatii in apa s-a efectuat atat prin masuratori de vascozitate cat si prin RMN. *Masuratorile de vascozitate* au fost efectuate cu un reometru programabil Brookfield DV-III Ultra cu o gama de viteze de rotatie intre 0.01 si 250 rot/min. Pentru a determina vascozitatea la diferite temperaturi probele au fost incalzite intr-o baie de recirculare tip TC 150SD Brookfield, cu controler digital, cu un domeniu de masurare intre 10 si 150 °C. Masuratorile au fost efectuate pentru trei ambalaje cu raportul de amidon/glicerol/apa diferit, la patru temperaturi diferite (30,40,50 si 60 °C) si la viteze de rotatie cuprinse intre 5 si 200 rot/min pentru fiecare dintre probe. Vascozitatea a fost masurata dupa ce probele au absorbit cantitatea maxima de apa distilata si au fost complet degradate. Dupa fiecare masuratoare s-a verificat masa totala (recipient, proba si apa) si pierderile de apa datorate evaporarii au fost completate pentru a atinge greutatea initiala (Tabelul 4).

Tab.4. Cantitatile de proba si apa distilata utilizate pentru masuratorile reologice

Proba de ambalaj	Raportul 78/19/2,5 amidon/glicerol / apă	Masa proba uscata [g]	Masa apa distilata [g]	Masa initiala recipient, proba si apa [g]
1	78/19/2,5	24,49	39,19	86,11
2	72/18/10	13,93	39,19	77,43
3	68/17/15	0,80	20,00	48,36

O data cu cresterea temperaturii la 60°C variatia vascozitatii cu viteza nu mai corespunde unui model newtonian. Trecerea de la un comportament non-newtonian la un comportament newtonian indica faptul ca conglomeratele de structuri polimerice se transforma in elemente mai mici cu simetrie sferica caracteristice lichidelor simple newtoniene - dovada clara a degradarii.

Studiul biodegradabilitatii in apa prin *masuratori RMN* a fost facut pe patru tipuri de produse: un produs etalon si trei produse cu raporturi diferite de amidon, glicerol si apa, prezentate in Tabelul 5, care au fost supuse degradarii naturale după absorbția de apă distilata.

Tab. 5. Raportul componentelor amidon-glicerol-apa in retete

Proba	Amidon [%]	Glicerol [%]	Apa [%]	Amidon/Glicerol	Amidon/Apa
1	78	19,5	2,5	4	31,2
2	72	18	10	4	7,2
3	68	17	15	4	4,53
4	Produs etalon cu formula necunoscuta				

Masa normalizata de apă absorbită în cele cinci zile de cele trei ambalaje pe bază de amidon de porumb nativ cu diferite retete, este prezentata in Fig.1.

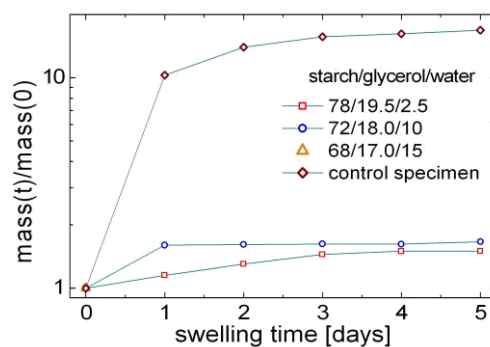


Fig.1 Masa normalizata absorbita in timpul a 5 zile de catre 3 probe de ambalaj cu raport constant de 4:1 amidon/glicerol comparativ cu proba etalon

Ambalajul cu raportul amidon/glicerol/apa de 68/17/15 s-a degradat dupa 1 zi. Cel mai rezistent eșantion, cu un conținut de apă mai mic (proba 1) a absorbit cea mai mică cantitate de apă (~ 50% din masa probei in ziua 5) cu viteza cea mai mica. Dacă conținutul de apă din reteta crește, atunci cantitatea de apă absorbită si viteza de absorbtie cresc.

Pentru a monitoriza procesul de degradare in apa distilata, a celor patru tipuri de materiale, au fost efectuate in aceasta etapa masuratori de relaxometrie ^1H NMR. Pentru probele 3 si 4 care s-au degradat accentuat dupa ziua 1 si 2 s-au facut masuratori RMN in stare coloidala. Masuratorile de relaxare ^1H RMN au fost facute cu spectrometrul Minispec Bruker. Frecventa Larmor a fost de 19.688 MHz iar temperatura a fost de 35 °C. Pentru masurarea timpului de relaxare T_2 spin-spin durata impulsului de excitare a fost de 10,1 μs și au fost inregistrate 4000 ecouri CPMG cu 256 de scanări cu un timp de remagnetizare de 0,5 sec, care acționează ca un filtru T_1 pentru a reduce contribuția apei libere. Pentru a găsi distributia timpilor de relaxare T_2 spin-spin, curbele CPMG au fost analizate folosind algoritmul UPIN, care efectueaza o inversiune Laplace a datelor măsurate. In fig. 2 se prezintă ecourile CPMG pentru probele ambalajului 1 si 3. Curbele înregistrate la 1-5 zile sunt comparate cu curbele CPMG înregistrate pentru proba uscata. In ambele cazuri, curba CPMG măsurată pentru probele uscate are o scadere mult mai rapida decât pentru probele de ambalaj cu apă absorbita.

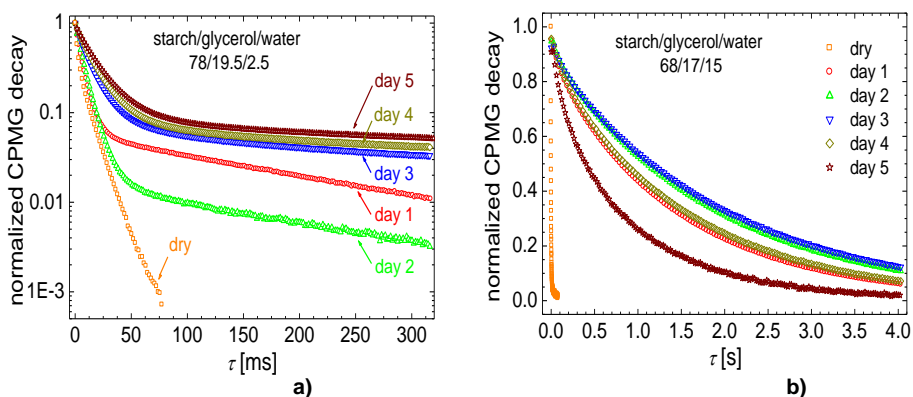


Fig. 2 Curbele degradarii CPMG pe perioada celor 5 zile comparativ cu a probei uscate pentru amestecurile de amidon/glicerol/apa 78/19.5/2.5 (a) si 68/17/15 (b).

Distributiile normalizate T_2 sunt prezentate in fig.3.

Pentru proba 1- fig. 3a) uscată majoritatea bazinelor ^1H sunt caracterizate prin valori ale lui T_2 de ~ 2,5 ms și ~ 11 ms, care pot fi considerate ca semi-mobil, și un bazin mic ^1H caracterizat prin valori ale lui

T_2 de $\sim 50 \mu\text{s}$ situat într-o zona rigidă (probabil în intersecțiile ramurilor laterale cu ramura principală a amilopectinei).

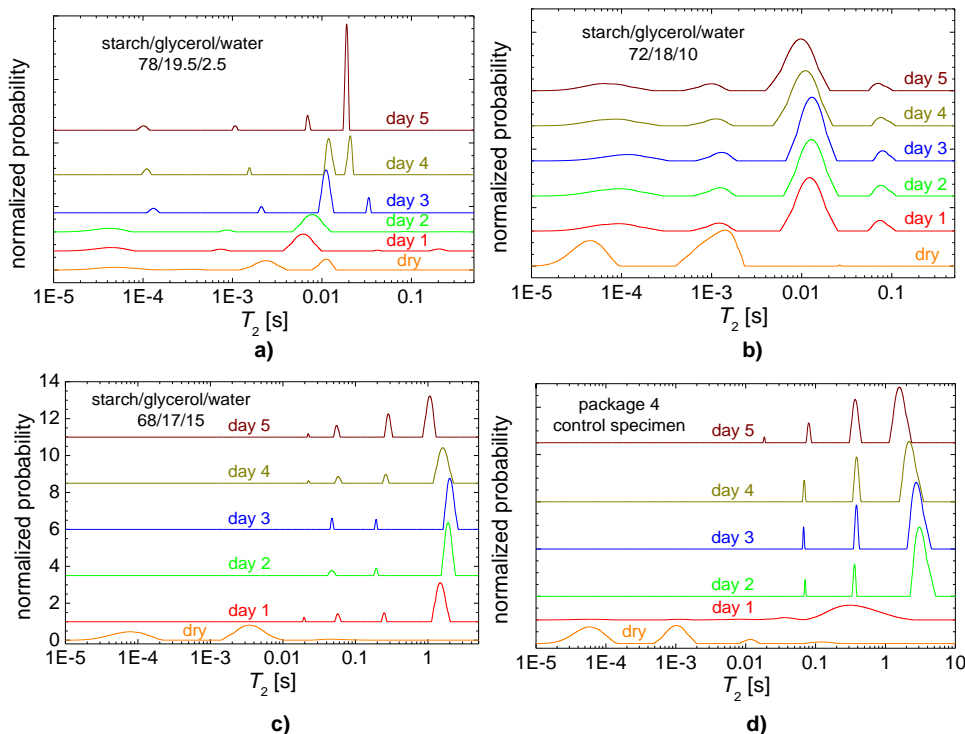


Fig.3 Distribuția timpilor de relaxare T_2 pentru probele cu raportul amidon/glicerol/apa 78/19.5/2.5 (a), 72/18/10 (b), 68/17/15 (c) și proba etalon (d), pentru 5 zile de absorbție a apei și probele uscate

O zi de absorbție a apei a dus la conservarea componentei rigide, dar la un colaps a vârfurilor situate la valori T_2 de ordinul milisecundelor la un vârf unic situat la valori T_2 de $\sim 6,3$ ms. Schimbări majore se observă începând cu ziua a 3-a. În timp ce primele trei varfuri ($T_2 \sim 0.13$ ms, ~ 2 ms și ~ 10.9 ms) sunt deplasate spre valori T_2 mai mari comparativ cu valorile măsurate în ziua a 2-a, majoritatea varfurilor mobile ($T_2 \sim 33.6$ ms) conțin un bazin ^1H mai mare care este deplasat spre valori T_2 mai mici. În următoarele două zile de absorbție a apei, cu excepția varfului principal care se deplasează încet spre o valoare T_2 mai mare, celelalte varfuri se deplasează spre valori T_2 mai mici. Aceasta este o indicație că excesul de apă duce, de asemenea, la o rigidizare a unor componente ale acestui ambalaj. Proba 2 (72/18/10) odată ce a absorbit cantitatea de apă inițială devine mai stabilă în timp (fig.9 b). Proba uscată este caracterizată de două componente relativ rigide, observate, de asemenea, pentru proba degradată, dar într-un procent mult mai mic. Cele mai mari bazine ^1H se găsesc la valori ale lui T_2 de ~ 11 ms și ~ 75 ms. Pentru acest tip de ambalaj se poate observa, de asemenea, o ușoară creștere a valorilor T_2 până în ziua a 3-a după care o ușoară scădere a valorilor T_2 în zilele 4 și 5. Poate fi subliniată aceeași concluzie ca și în cazul probei anterioare. Un comportament asemănător se observă în cazul probei 3 pentru care distribuția normalizată T_2 este prezentată în fig.3 c). Pentru proba uscată distribuția T_2 este caracterizată de valori ale lui T_2 mai mici de 10 ms. Într-o singură zi, proba 3, se degradează până la stadiul coloidal caracterizat de valori T_2 mai mari de 10 ms. Comportamentul de degradare a probei etalon (fig.3 d) este similar cu comportamentul probei 3. Începând cu ziua 2 proba de control începe să precipite (observat vizual), și, ca și în cazul probei 3, prin scăderea valorilor T_2 a varfului principal față de valorile mai mici începând de la $T_2 \sim 3$ la $\sim 1,5$ s.

Lucrari publicate in revistele unor conferințe internationale indexate ISI

- C. Cota, N. Cioica, E.M. Nagy, C. Filip, R. Fechet, O. Cozar., Spectroscopic Investigation of Structural Changes in Native Corn Starch with Plasticizers, The Third International Conference on Analytical and Nanoanalytical Methods for Biomedical and Environmental Sciences “IC-ANMBES 2014”, Brasov, Romania, 13 – 15 Iunie, Book of Abstracts, pag.137

- N. Cioica, R. Fechete, R. Chelcea, C. Cota, M. Todica, C.V. Pop and O. Cozar, Water absorption and degradation of packages based on native corn starch with plasticizers, The fifth conference on Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems. 5-th BioNanoSpec/ Cluj-Napoca, 07-10 sept..2014, pag 73

Lucrari publicate in reviste indexate BDI

- Fodorean G., Cioica N., Nagy M., Atanasov At., Covaliu C. - Influence of blending conditions on morphology and resistance at impact of ternary biopolymers blends of PLA/PBAT/PA , Revista INMATEH vol. 42, nr. 1, 123-129,ISSN 2068 – 2239 (2014).
- Nagy M., Cota C., Dudescu C., Fechete-Tutunaru L., Cioica N., - The influence of mischantus fiber insertion on the mechanical properties of composite materials based on starch obtained by thermoforming, Annals of the University of Craiova - Agriculture, Montanology, Cadastre Series, vol. XLIV, nr.2, 135-139, ISSN 1841-8317 (2014)

Etapa 5 a proiectului s-a desfasurat în perioada decembrie 2014 – decembrie 2015 si a avut urmatoarele **obiective**:

1. Studiul comparativ al rezultatelor obtinute

2. Studiu privind variantele optime care conduc la imbunatatirea structurii si proprietatilor fizico-mecanice ale materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone (partea I)

3. Raportrea si diseminarea rezultatelor stiintifice (Partea I)

În vederea *studiului influentei naturii si proportiei componentilor asupra caracteristicilor ambalajelor*, dintre cele 14 retete experimentate in cadrul proiectului, au fost alese pentru analiza trei probe considerate reprezentative si notate în continuare cu a), b) si c).

Simbol proba	Amidon [g]	Glicerină [g]	Apă [g]
a	78	19,5	2,5
b	72	18	10
c	68	17	15

Amidonul din retete a fost amidon autohton avand continutul de amiloza 21%, densitatea 0,561 g/cm³ si umiditatea, raportata la substanta umeda, 10.76 %. Glicerina a avut o concentrație de 99,5% și o densitate de 1,262 g/cm³.

Spectrele FTIR ale amestecurilor, au indicat schimbări în intensitatea benzilor in functie de proportia componentilor, observandu-se, mai ales in zona benzii de 3318 cm⁻¹, o crestere a intensitatii benzii o data cu cresterea continutului de apa in reteta. Acelasi lucru s-a observat in zona benzii de 1000 cm⁻¹, care este caracteristică vibrațiilor de întindere ale grupărilor C-C și C-O ale lanțului polizaharidic principal din cele doua componente ale amidonului, amiloza și amilopectina. Astfel, absorbțiile intense de la 998 cm⁻¹ se pot asocia domeniului cristalin hidratat al amestecului iar banda de la 1014 cm⁻¹ indica contribuția la amorfizare a plastifiantilor din amestecuri.

Spectrele FTIR ale ambalajelor au indicat o reducere a intensitatii benzilor de la 3300 cm⁻¹ si 1645 cm⁻¹ dupa extrudare, cu atat mai mare cu cat amestecul procesat a continut o cantitate mai mare de plastifianti raportata la continutul de amidon. Scaderea in intensitate a benzilor de absorbtie din zona 1150 cm⁻¹ si 1078 cm⁻¹ indica de asemenea o crestere a influentei continutului de plastifianti asupra structurii ambalajului.

Spectrele Raman ale celor trei amestecuri analizate au prezentat de asemenea o ușoară creștere a intensitatii benzilor o data cu cresterea continutului de plastifianti din reteta. Schimbarea intensitatii benzilor

940 cm^{-1} și 850 cm^{-1} , indică schimbările de cristalinitate, și anume o creștere a proporției fazei amorfe din amidon o dată cu creșterea proporției plastifiantilor.

La spectrele Raman pentru ambalaje s-au putut observa de asemenea schimbări în intensitate ale benzilor cu proporția de plastifiant, în special pentru benzile de absorbție 2902 cm^{-1} și 474 cm^{-1} , care indică schimbări în raportul cristalin-ameorf al extrudatelor.

Compararea rezultatelor măsurătorilor de relaxometrie ^1H RMN au arătat modificări ale comportamentului viscoelastic ale celor trei amestecuri înainte și după extrudare. Astfel, din distribuția timpul de relaxare spin-rețea T_1 se poate observa o creștere a intensității picurilor pe măsura creșterii conținutului de plastifianți.

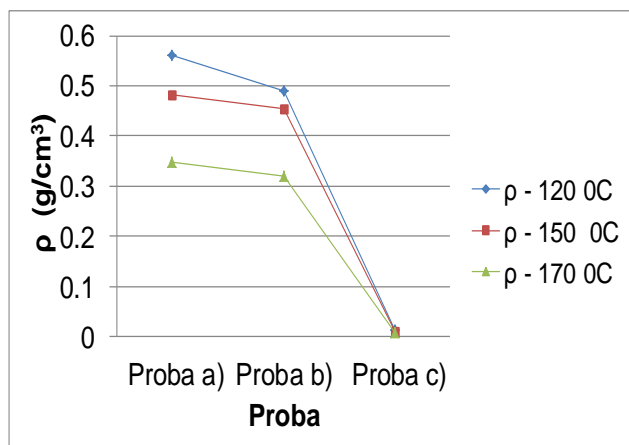
În ce privește ambalajele, distribuțiile T_1 indică o creștere a componentei amorfe pe măsura creșterii conținutului de plastifianți.

Distribuția timpului de relaxare transversal T_2 , ale amestecurilor arată că pe măsura creșterii conținutului de plastifianți are loc o deplasare a picurilor spre timpi T_2 mai mari, deci spre zona cu comportament de solid moale și asemănător lichidelor, datorită creșterii mobilității lanțurilor polimerice.

Pentru ambalaje, distribuția timpilor de relaxare spin-spin T_2 , arată că picurile din zona mobilă sunt mai accentuate pe măsura creșterii conținutului de plastifianți.

Analiza influenței parametrilor regimului de lucru asupra caracteristicilor ambalajelor arată că parametrii care influențează cel mai mult caracteristicile ambalajului sunt conținutul de plastifianți și temperatura de lucru în cele cinci zone ale extruderului și în matrita. Cele trei repartiții ale temperaturilor pe lungimea extruderului au fost: 30/50/80/100/120/120 $^{\circ}\text{C}$, 30/60/100/130/150 $^{\circ}\text{C}$ și 30/70/120/150/170 $^{\circ}\text{C}$.

Densitatea și indicele de expandare transversală sunt două caracteristici aflate în raport invers una cu cealaltă, o creștere a indicelui de expandare conducând la scăderea densității ambalajului.



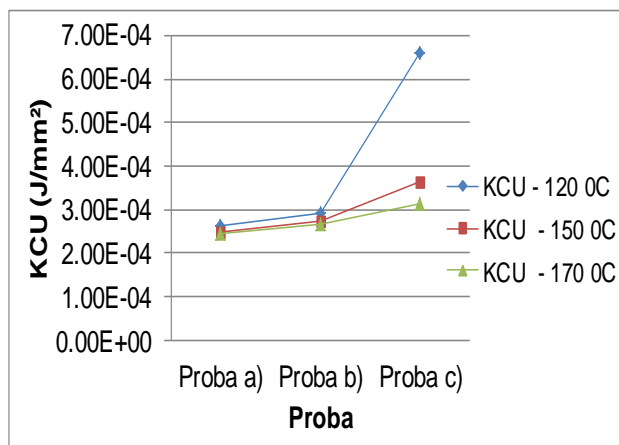
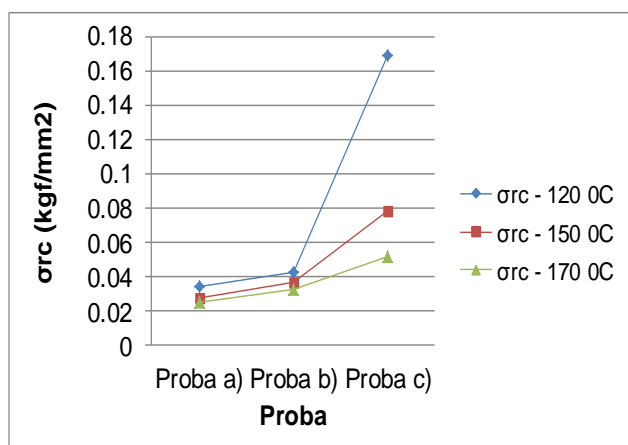
Densitatea ambalajului crește o dată cu creșterea conținutului de apă în amestecul pe baza de amidon supus extrudării, datorită cantității mai mari de apă care se evaporă din material la ieșirea din matrita.

De asemenea, pentru un anumit conținut de plastifianți din rețetă, are loc o scădere a densității ambalajului și o creștere a indicelui de expandare transversală o dată cu creșterea temperaturilor de procesare pe lungimea celor cinci zone ale extruderului și în matrita, pe de o parte datorită unei plastifieri mai accentuate a amestecului și, pe de altă parte, datorită presiunii mai mari în matrita, ceea ce înseamnă o diferență mai mare între presiunea în matrita și presiunea atmosferică la ieșirea

materialului din matrita.

Atât rezistența de rupere la compresiune cât și reziliența ambalajelor cresc o dată cu creșterea conținutului de plastifianți în rețetă dar scad o dată cu creșterea temperaturii.

Aceasta se explică prin elasticitatea mai mare a peretilor care despart alveolele extrudatului cu un grad de expandare mai mare.



Analiza si interpretarea rezultatelor efectuata in cadrul celui de-al doilea obiectiv ofera indicatii privind variantele optime care conduc la imbunatatirea structurii si proprietatilor fizico-mecanice ale materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone.

Comparand spectrele FTIR ale ambalajelor obtinute prin extrudarea amestecurilor care contin proportii diferite de amidon si plastifianti, cu spectrele FTIR ale acelorasi amestecuri inainte de extrudare, se observa modificari ale intensitatii benzilor vibrationale. Aceste modificari arata schimbarea distantei dintre atomii moleculelor sau a unghiului dintre legaturi in functie de natura si proportia plastifiantilor, cu efect direct asupra structurii si caracteristicilor ambalajelor.

Spectroscopia Raman indica de asemenea schimbari de intensitate a benzilor din spectrul caracteristic amestecurilor inainte si dupa extrudare. Se observa astfel o usoara crestere a intensitatii benzilor ambalajelor o data cu cresterea continutului de plastifianti din amestec. Aceasta deoarece prin adaugarea de plastifianti si procesarea termomecanica prin extrudare o parte din lanturile polimerice se rup, devenind mai scurte si mai mobile, iar o parte din nodurile temporare se desfac, permitand o mai mare mobilitate a lanturilor polimerice. In acest fel, numarul legaturilor chimice implicate in vibratii creste, si deci si intensitatea picurilor corespunzatoare. Nu apar insa benzi vibrationale noi dupa extrudare iar cele existente in amestecurile crude raman aproximativ la aceeasi lungime de unda, deoarece ruperea lanturilor polimerice nu a indus modificari in structura chimica a polimerului.

Spectrele ^1H RMN ale amestecurilor inainte si dupa extrudare dau de asemenea informatii importante referitor la influenta proportiei componentilor asupra structurii si dinamicii moleculare a ambalajelor obtinute. Astfel, din distributia timpului de relaxare longitudinal T_1 se observa o crestere a componentei amorfe a ambalajului pe masura cresterii continutului de plastifianti in reteta, iar din distributia timpului de relaxare transversal T_2 , se observa, in aceleasi conditii, prezenta unor picuri importante in zona cu comportament de solid moale si asemanator lichidelor. Ambele modificari ale spectrelor indica o crestere a mobilitatii lanturilor polimerice ale ambalajelor obtinute din amestec cu un continut mai mare de plastifianti.

Toate aceste informatii la nivel molecular si atomic explica comportamentul amestecurilor pe baza de amidon autohton pe parcursul procesarii si variatia caracteristicilor de expandare si mecanice ale ambalajelor corespunzatoare realizate.

Lucrari publicate in reviste ISI

- N. Cioica, R. Fechete, R. Chelcea, C. Cota, M. Todica, V.C. Pop, O. Cozar, *Water absorption and degradation of packages based on native corn starch with plasticizers*, Studia Universitatis Babeş-Bolyai Chemia, vol. LX, Issue 1, 45-55 (2015).
- N. Cioica, R. Fechete, C. Filip, B. Cozar, E.M. Nagy, C. Cota, *NMR and SEM investigation of extruded native corn starch with plasticizers*, Romanian Journal of Physics, vol. 60, Issue 3-4, 512-520 (2015)

Lucrari publicate in volumele unor conferinte internationale indexate ISI

- E.M. Nagy, M. Todica, C. Cota, V.C. Pop, N. Cioica, O. Cozar, *Investigation of water degradation effect on some starch-based plastics*, Proceedings of the 43rd International Symposium on Agricultural Engineering "Actual Tasks on Agricultural Engineering", 755-762, (2015)
- C. Cota, N. Cioica, C. Filip, R. Fechete, M. Todica, E.M. Nagy, O. Cozar, *Spectroscopic Investigation of the Constituent Components Effect on the Biodegradable Package Characteristics*, AIP Conference Proceedings 1700, 040002-1–040002-5, (2015)

Lucrari publicate in reviste indexate BDI

- T. Deac, E.M. Nagy, C. Cota, N. Cioica, Z. Gyorgy, *Energy Analysis of Manufacturing Process of Biodegradable Agricultural Films*, INMATEH-Agricultural Engineering, Vol.47, No.3, pag 67-76 (2015)

Etapa 6 a proiectului s-a desfasurat în perioada ianuarie 2014 – octombrie 2015 si a avut urmatoarele **obiective:**

1. Studiu privind variantele optime care conduc la imbunatatirea structurii si proprietatilor fizico-mecanice ale materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone (partea I)
2. Raportrea si diseminarea rezultatelor stiintifice (Partea a II-a)

În cadrul primului obiectiv, pe baza studiului comparativ, al analizei si interpretarii rezultatelor obtinute pe parcursul derularii fazelor anterioare ale proiectului s-a realizat *optimizarea caracteristicilor si parametrilor de lucru* care conduc la imbunatatirea structurii si proprietatilor fizico-mecanice ale materialelor pentru ambalaje biodegradabile realizate din materii prime autohtone.

Caracteristicile produsului finit luate în considerare la alegerea variantei optime au fost: microstructura, densitatea, rezistenta la compresiune, rezilienta, stabilitatea termica si degradabilitatea.

Parametrii de lucru din a caror combinatie a rezultat aceasta varianta au fost: reteta, debitul de alimentare, turatia melcilor si temperaturile pe lungimea extruderului si a matritei.

Retetele utilizate la experimentari au cuprins: *amidon nativ autohton*, fabricat la Amylon SA Sibiu, avand *continutul de amiloza 21%*, densitatea $0,561 \text{ g/cm}^3$ si umiditatea, raportata la substanta umeda, $10,76 \%$; glicerina, cu concentratia de $99,5\%$ și densitatea de $1,262 \text{ g/cm}^3$, achizitionata de la SC Nordic SRL Cluj-Napoca, si apa de la retea.

Investigarea efectului plastifiantilor asupra proprietatilor combinatiilor de materii prime si a produselor finite rezultate a aratat un efect interactiv plasticizant-antiplasticizant al apei si glicerolului.

Astfel, din masuratorile DSC a rezultat, la utilizarea unui singur plastifiant, un grad de influenta mai mare al glicerolului comparativ cu apa în reducerea temperaturii de tranzitie vitroasa T_g , iar în cazul utilizarii ambilor plastifianti o influenta diferita în functie de raportul glicerol/apa din reteta, existand domenii în care are loc scaderea temperaturii T_g chiar în conditiile cresterii raportului apa/amidon.

Schimbarile în intensitatea benzilor de absorbtie din zona 1000 cm^{-1} ale spectrelor FTIR caracteristice amilozei si amilopectinei care sunt corelate cu capacitatea de amorfizare a plastifiantilor, indica schimbari ale raportului cristalin-amorf ale amestecului de amidon si plastifianti din reteta în functie de raportul amidon/glicerina/apa. S-au remarcat de asemenea schimbari de intensitate a unor benzi ale spectrelor Raman si $^{13}\text{CCP/MAS NMR}$ ale retetelor studiate, care indica cresterea sau scaderea proportiei de faza amorfa a compozitiei retetelor în functie de continutul de apa si glicerol ca si plastifianti.

Curba de variatie a timpului de relaxare spin-rețea, T_1 determinata prin masuratorile de relaxometrie $^1\text{H RMN}$ arata ca prin adaugarea a 15% apa proba devine 100% amorfă iar adăugarea a 20% glicerol conduce la distrugerea fazei cristaline, rezultând $88,1 \%$ faza amorfă și $11,9 \%$ fază extrem de mobilă.

Aceste investigatii au aratat ca, dintre cele 14 proportii ale componentilor studiate, *reteta* care conduce la cele mai bune rezultate din punct de vedere al efectului plastifiantilor este cea care contine 68% *amidon*, 17% *glicerina* si 15% *apa*.

Experimentarile au aratat ca parametrii utilizati la extrudare influenteaza de asemenea, în mare masura, morfologia, densitatea, caracteristicile mecanice si degradabilitatea produsului finit.

Astfel, cu cat debitul de alimentare este mai mic si turatia melcilor este mai mare, cu atat gradul de amestecare si de procesare mecanica a componentilor retetei sunt mai mari, datorita timpului mai mare de sedere în extruder si, respectiv, unei viteze de forfecare mai mari a amestecului realizata de elementele speciale ale melcilor destinate acestui scop. Valorile mai mari ale temperaturilor pe lungimea extruderului, cresc consumul specific de energie electrica pentru incalzire dar conduc la o vascozitate mai mica a topiturii si, prin aceasta, la un consum specific de energie electrica pentru antrenarea melcilor mai redus. Cu cat temperatura matritei este mai mare cu atat gradul de expandare al produsului finit extrudat este mai mare.

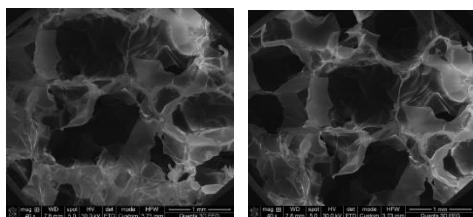
Pentru rețeta aleasă *parametrii de lucru ai extruderului* care au dat cele mai bune rezultate din punct de vedere al calității produsului finit, în condițiile utilizării unui extruder tip „ZK 25”, fabricat de Collin GmbH, Germania, cu doi melci modulari corotativi, cu diametrul melcilor: $D=25$ mm și lungimea melcilor: $L=30xD$, au fost următorii:

- debitul de alimentare cu amidon: 0,5 kg/h;
- turația melcilor: 150 rot/min;
- gradientul de temperaturi în cele cinci zone ale extruderului: 30/50/80/100/120 °C.

Caracteristicile produsului finit rezultat au fost:

Microstructura: pori semideschisi, cu o formă echilibrată pe cele trei direcții, separați între ei prin punți subțiri (Fig.46).

Stabilitatea termică: între 50 °C și 210 °C, proba analizată este stabilă termic (Fig.47).



(a)

(b)

Fig.46 Imaginile SEM ale extrudatului obținut din amestecurile cu un raport amidon/glicerină/apa [% masic]: 68/17/15 (a) = în secțiune transversală; (b) = în secțiune longitudinală

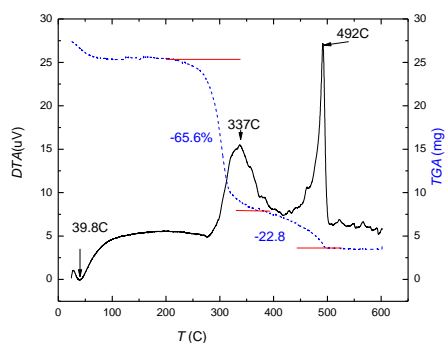


Fig. 47 Termograma TG-DTA a extrudatului obținut din amestecul cu un raport amidon/glicerină/apa [% masic] 68/17/15

Densitatea: 0,012 g/cm³ la un indice de expansiune transversală de 25 %.

Rezistența la compresie: 0,1691 kgf/mm²

Reziliența: 6,59 * 10⁻⁴ J/mm²

Degradabilitatea: Măsurătorile de vâscozitate și ¹H RMN au arătat că după o zi probele se degradează până la stadiul coloidal.

Lucrări publicate în reviste ISI

- M. Todica, N. Cioica, L.E. Olar, C. Cota, E. Marin, E.M. Nagy, *Preliminary XRD and IR investigation of some starch based biodegradable systems*, Romanian Biotechnological Letters (acceptat 2016)
- M. Todica, E. M. Nagy., C. Niculaescu, O. Stan, N. Cioica, C. V. Pop, *XRD Investigation of Some Thermal Degraded Starch Based Materials*, Journal of Spectroscopy (în evaluare 2016)

Lucrări publicate în volumele unor conferințe internaționale indexate ISI

- E. M. Nagy, M.Todica, C. Cota, L. E. Olar, N. Cioica, O. Cozar, *IR investigation regarding the degradation of native starch based films*, Proceedings of the 44rd International Symposium on Agricultural Engineering “Actual Tasks on Agricultural Engineering”, 479-486 (2016)
- O.Cozar, N.Cioica, C.Coța, E.M. Nagy, R. Fechete, *Plasticizers effect on native biodegradable package materials*, Physics Conference TIM 15-16, Timisoara, 26-28 mai 2016, AIP Conf. Proc. (acceptat 2016)
- Nagy E. M., Todica M., Cioica N., Cota C., Niculaescu C., *IR investigation of some degraded starch based biopolymers*, 11th International Conference On Physics Of Advanced Materials (ICPAM-11), 8-14 septembrie 2016, Cluj-Napoca, Materials Today: Proceedings (în evaluare)

Lucrari publicate in reviste indexate BDI

- E.M. Nagy, M. Todica, R. Stefan, C. Cota, N. Cioica, V.C.Pop, L.E. Olar, I. Papuc, *Rheological behavior of some local starch - based bioplastics*, Bulletin USAVM series Agriculture, Vol. 73, No.1, pag. 59-63 (2016)