



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI  
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI  
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE  
AMPOSDRU



Fondul Social European  
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale  
2007-2013



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
CERCETĂRII  
TINERETULUI  
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



GALATIENSIS

**Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați**

**Școala doctorală de inginerie**



**INFLUENȚA TEHNICILOR DE  
PROCESARE LA PRESIUNI ÎNALTE  
ASUPRA SISTEMULUI AMBALAJ-PRODUS  
ALIMENTAR**

**(REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT)**

**Doctorand,**

**Ing. Veronica Diaconu (Filimon)**

**Conducător științific,**

**Prof. univ. dr. ing. Petru Alexe**



Către \_\_\_\_\_

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați vă face cunoscut că, în data de **29.11.2013 ora 10.00, în sala F 103 a Facultății de Știința și Ingineria Alimentelor**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **„INFLUENȚA TEHNICILOR DE PROCESARE LA PRESIUNI ÎNALTE ASUPRA SISTEMULUI AMBALAJ - PRODUS ALIMENTAR”**, elaborată de doamna/domnul **DIACONU VERONICA (FILIMON)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul de doctorat **Inginerie industrială**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- |                                  |  |
|----------------------------------|--|
| <b>1. Președinte</b>             | <b>Prof.univ.dr.ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN</b><br>Rector-Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați   |
| <b>2. Conducător de doctorat</b> | <b>Prof.univ.dr.ing. Petru ALEXE</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați  |
| <b>3. Referent oficial</b>       | <b>Prof.univ.dr.ing. Mona-Elena POPA</b><br>Universitatea de Științe Agronomice și Medicină Veterinară București                             |
| <b>4. Referent oficial</b>       | <b>Cercet.șt.gr.I dr.ing. Nastasia BELC</b><br>Director-Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Biorecursuri Alimentare București |
| <b>5. Referent oficial</b>       | <b>Prof.univ.dr.ing. Daniela BORDA</b><br>Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați  |

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat, și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa universității, str. Domnenscă nr. 47, 800008 Galați, Fax: 0236 / 461353, e-mail: [rectorat@ugal.ro](mailto:rectorat@ugal.ro).



Prof. univ. dr. ing. **Iulian-Gabriel BÎRSAN**

## Mulțumiri

*Au fost trei ani pe care i-am trăit intens, care m-au făcut să cunosc atât eșecul, nemulțumirea, cât și imense bucurii, nemărginite satisfacții. Nu am realizat nici o clipă că această perioadă va lua sfârșit, nu percep nici în clipa de față acest final de proiect. Timpul a trecut, am îndeplinit obiectivele propuse, iar acum știu cu siguranță că nu aș fi ajuns în acest punct fără ajutorul celor cărora nu am să le pot mulțumi îndeajuns niciodată...*

*Îi mulțumesc din suflet și-i port tot respectul Domnului Prof. Univ. Dr. Ing. **Petru Alexe**, decanul Facultății de Știința și Ingineria Alimentelor, conducătorul meu de doctorat, care a știut încă de la început să mă ambiționeze, să mă transforme într-o luptătoare, să-mi cultive instinctul de cercetător, fiindu-mi alături în fiecare etapă a acestei perioade doctorale. Vă mulțumesc, Doamne Profesor!*

*O persoană dragă mie, care mi-a acordat toată încrederea, m-a încurajat, mi-a oferit noi direcții de cercetare și m-a inițiat în acest drum este Doamna Prof. Univ. Dr. Ing. **Daniela Borda**, prodecanul Facultății de Știința și Ingineria Alimentelor. Toată cercetarea poartă o fărâmă din sufletul dumneaei și țin să-i mulțumesc sincer pentru întreaga sa activitate, pentru dăruirea și sprijinul acordat. Vă mulțumesc, Doamnă Profesor!*

*O prietenă deosebită, care mi-a acordat sprijinul necondiționat, m-a învățat ce înseamnă să fii atent la detalii și m-a îndrumat de fiecare dată când am avut nevoie este Doamna Ș.L.Univ.Dr.Ing. **Maricica Stoica**. Rar întâlnești un om care să armonizeze atât de bine iubirea față de semeni, cu dăruirea față de profesie. Ar fi atâtea de spus... îți mulțumesc, dragă Mari!*

*Le mulțumesc din suflet tuturor domnilor profesori care mi-au deschis ușile, m-au încurajat și m-au ajutat necondiționat! Printre aceștia, țin să-i amintesc pe Doamna Conf. Univ. Dr. Ing. **Luminița Georgescu**, Doamna Prof. Univ. Dr. Ing. **Anca Nicolau**, Doamna Prof. Univ. Dr. Ing. **Camelia Vizireanu**, Doamna Conf. Univ. Dr. Ing. **Iuliana Aprodu**, Domnul Prof. Univ. Dr. Ing. **Cătălin Fetecău**, Domnul Prof. Univ. Dr. **Constantin Gheorghies**, Doamna Conf. Univ. Dr. Ing. **Felicia Stan**, Domnul Prof. Univ. Dr. Ing. **Gheorghe Gurău**, Doamna Conf. Univ. Dr. Ing. **Rodica Dinică**. Cu deosebit respect, vă mulțumesc!*

Îi mulțumesc Domnului Ing. **Remus Rogoz**, directorul general al firmei **SUDPACK România**, care a făcut primul pas al acestui studiu, punându-ne la dispoziție filmele polimerice. Vă mulțumesc pentru implicarea Dumneavoastră și pentru tot ce a însemnat această colaborare!

Dragilor mei colegi, **Alina** Cantaragiu, **Daniel** Dobrea, **Loredana** Dumitrașcu, **Ana** Ciuciu, **Livia** Patrașcu, **Alina** Gâmbuțeanu, **Cristi** Dima, **Caty** Brajdeș, **Teo** Buruiană (să mă ierte cei pe care poate am uitat să-i amintesc!) le mulțumesc mult că mi-au fost alături cu încurajări, sprijin necondiționat, că mi-au permis să împărțim împreună și bune și rele în toată această perioadă. Vă mulțumesc, dragii mei!

Prietenei mele de suflet, **Irina Pavelescu**, care, deși aflată la mare distanță, m-a ajutat enorm atât cu articole la care nu aveam acces de la noi din țară, cât și cu sfaturi și încurajări nenumărate, îi mulțumesc din tot sufletul. Îți mulțumesc, scumpa mea!

Iubiților mei părinți, fără de care nu aș fi fost aici, care mi-au acordat tot sprijinul lor, toată încrederea și dragostea lor și m-au ajutat cum au putut mai bine, le mulțumesc din tot sufletul! Vă iubesc!

Mulțumesc bunului Dumnezeu că mi-a dăruit un soț minunat, iubitor, înțelegător, blând, care m-a sprijinit peste puterile lui în toată această perioadă. Fără el nu aș fi avut timpul, dispoziția și puterea necesară să duc la bun final acest studiu... Te iubesc, **Marius!**

**Ștefan**, tu ești motivația mea, ești darul neprețuit de la bunul Dumnezeu și reprezinți toată energia acestui studiu. Mami te iubește enorm!

Vă mulțumesc tuturor membrilor implicați în programul de doctorat **POSDRU – Calitatea și continuitatea formării în cadrul ciclului de studii doctorale - TOP ACADEMIC - 107/1.5/S id 76822 acronim TOP ACADEMIC** finanțat din Fondul Social European și de Guvernul României. Acest program mi-a oferit sprijinul financiar atât de necesar tuturor.

Țin neapărat să le mulțumesc membrilor proiectului **POR RE-Spia (SMIS 11377)** pentru tot sprijinul acordat, pentru infrastructura la care am putut avea acces necondiționat și pentru că au făcut posibilă realizarea acestui studiu pe o instalație de presiuni înalte unică în România. Vă mulțumesc tuturor și vă doresc cât mai multe realizări de acest gen!

## *Cuprinsul tezei*

<i>Argument</i>	1
<i>Obiectivele științifice ale cercetării</i>	6
<i>I Studiu documentar</i>	7
<i>Capitolul 1. Structura și proprietățile materialelor polimerice</i>	7
1.1. Structura materialelor polimerice	7
1.2. Proprietățile materialelor polimerice	8
1.3. Caracteristicile specifice ale unor polimeri	10
1.4. Caracteristicile sistemului aliment-ambalaj	17
<i>Capitolul 2. Procesarea la presiuni înalte</i>	21
2.1. HPP	21
2.2. PATP	22
2.3. Filme polimerice utilizate ca materiale de ambalaj ale alimentelor tratate la presiuni înalte	23
2.4. Influența presiunii înalte asupra materialelor polimerice	24
<i>Capitolul 3. Metode de caracterizare a materialelor polimerice și tehnici asociate</i>	26
3.1. Proprietățile mecanice ale filmelor polimerice	26
3.1.1. Tensiunea la rupere	26
3.1.2. Alungirea la rupere	26
3.1.3. Modulul de elasticitate	27
3.2. Caracteristicile structurale ale filmelor polimerice	27
3.2.1. Microscopia cu scanare de electroni (SEM)	27
3.2.2. Aspecte vizuale ale filmelor polimerice	29
3.3. Analiza termodiferențială a filmelor polimerice	29
3.3.1. Descrierea tehnicii	29
3.3.2. Curba DSC	30
3.3.3. Tranziții de fază	31
3.3.4. Calorimetrul	34
3.4. Analiza gaz-cromatografică cuplată cu spectrometrie de masă	34
3.4.1. Descrierea tehnicii	34
3.4.2. Analiza cantitativă și calitativă	35
3.4.3. Mecanisme de formare ale diferitelor clase de compuși chimici.	36

<b><i>II Partea experimentală</i></b>	45
<b><i>Capitolul 4. Materiale și metode</i></b>	45
4.1. Materiale	45
4.1.1. Materiale de ambalare	45
4.1.2. Carnea	46
4.1.3. Sistemul carne-film polimeric de ambalare	46
4.2. Echipamente de lucru	47
4.2.1. Instalația de presiuni înalte	48
4.2.2. Mașina universală pentru încercări, Testometric M350-5AT	50
4.2.3. Microscopul Quanta 200	50
4.2.4. Calorimetru cu baleiaj DSC Q20	51
4.2.5. Descrierea echipamentului GC-MS	52
4.3. Metode de lucru	53
4.3.1. Obținerea sistemului ambalaj-carne	53
4.3.2. Procesarea la presiuni înalte	56
4.3.3. Metode de analiză aplicate	58
4.3.3.1. Studiul impactului PATP asupra proprietăților mecanice ale filmelor polimerice multistrat	58
4.3.3.2. Evaluarea vizuală	60
4.3.3.3. Analiza SEM	60
4.3.3.4. Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC)	60
4.3.3.5. Analiza GC-MS	61
4.3.4. Metode de interpretare statistică	62
<b><i>Capitolul 5. Studiul impactului PATP asupra proprietăților mecanice ale filmelor polimerice multistrat studiate</i></b>	63
5.1. Rezultate și discuții	63
5.1.1. Alungirea la rupere	63
5.1.2. Modulul de elasticitate	62
5.1.3. Tensiunea la rupere	66
5.2. Concluzii parțiale	68
<b><i>Capitolul 6. Investigarea modificărilor structurale ale foliilor polimerice multistrat</i></b>	69
6.1. Rezultate și discuții	69
6.1.1. Microscopie cu scanare de electroni	69
6.1.2. Evaluarea vizuală a filmelor polimerice.	75
6.2. Concluzii parțiale	77

<b>Capitolul 7. Evaluarea impactului PATP asupra comportamentului termodinamic al filmelor polimerice multistrat prin analiză termodiferențială</b>	78
7.1. Rezultate experimentale și discuții	78
7.1.1. Studiul comportamentului termic al filmului polimeric multistrat I	79
7.1.2. Studiul comportamentului termic al filmului polimeric multistrat II	81
7.1.3. Studiul comportamentului termic al filmului polimeric multistrat III	83
7.1.4. Studiul comportamentului termic al filmului polimeric multistrat IV	85
7.1.5. Studiul comportamentului termic al filmului polimeric multistrat V	87
7.1.6. Studiul comportamentului termic al filmului polimeric multistrat VI	88
7.2. Concluzii parțiale	90
<b>Capitolul 8. Analiza GC-MS</b>	92
8.1. Rezultate experimentale și discuții	92
8.1.1. Influența temperaturii de termostatare asupra profilului compușilor volatili al filmelor polimerice analizate la GC-MS	93
8.1.2. Influența temperaturii de termostatare asupra formării diferitelor clase de compuși chimici.	97
8.1.3. Influența tratamentului asupra profilului compușilor volatili al filmelor polimerice analizate	102
8.1.3.1. Caracterizarea unor compuși chimici identificați	104
8.1.4. Influența tratamentului asupra formării diferitelor clase de compuși chimici	109
8.1.5. Influența tratamentului la presiuni înalte asistate de temperatură asupra profilului compușilor volatili din șunca din pulpă de porc ambalată în filme polimerice	112
8.1.6. Influența PATP asupra formării diferitelor clase de compuși în șunca din pulpă de porc	114
8.1.7. Analiza statistică a componentelor principale (PCA)	116
8.2. Concluzii parțiale	119

<i>Concluzii generale</i>	120
<i>Recomandări</i>	123
<i>Bibliografie</i>	124
<i>Capitolul 9. Contribuții originale</i>	133
<i>Direcții viitoare de cercetare</i>	133
<i>Capitolul 10. Diseminarea rezultatelor</i>	134
10.1. Diseminarea în domeniul tezei de doctorat	134
10.1.1. Publicații	134
10.1.2. Conferințe naționale	134
10.1.3. Conferințe internaționale	134
10.2. Alte contribuții științifice	135
10.3. Premii	135



## Structura tezei de doctorat

Teza de doctorat are 142 de pagini și este structurată în două părți, respectiv: I. STUDIU DOCUMENTAR, compusă din 3 capitole și II PARTEA EXPERIMENTALĂ, structurată pe 5 capitole.

### I. STUDIU DOCUMENTAR

Această parte prezintă stadiul actual al cunoașterii în domeniul influenței tehnicilor de procesare la presiuni înalte asupra sistemului ambalaj-produs alimentar.

Capitolul 1, intitulat *Structura și proprietățile materialelor polimerice de ambalare*, descrie filmele polimerice multistrat folosite ca materiale de ambalare în acest studiu și caracterizează sistemul ambalaj-produs alimentar.

Capitolul 2, intitulat *Procesarea la presiuni înalte*, prezintă tehnicile de procesare la presiuni înalte, respectiv HPP (procesarea la presiuni înalte) și PATP (procesarea la presiuni înalte asistată de temperatură). În acest capitol se prezintă și stadiul actual al cercetărilor privind influența procesării la presiuni înalte asupra filmelor polimerice multistrat folosite la ambalare.

Capitolul 3, intitulat *Metode de caracterizare a materialelor polimerice și tehnici asociate*, descrie proprietățile mecanice, caracteristicile structurale, analiza termodiferențială și analiza GC-MS (gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă) a filmelor polimerice multistrat.

### II. PARTEA EXPERIMENTALĂ

Cea de a doua parte a tezei prezintă rezultatele investigațiilor realizate pe parcursul cercetării aferente studiului doctoral.

Capitolul 4, intitulat *Materiale și metode*, prezintă cele șase filme polimerice folosite ca material de ambalare a semiconservei de tip șuncă din pulpăde porc, echipamentele și metodele utilizate la evaluarea modificărilor aduse de tratament asupra sistemelor analizate.

Capitolul 5, intitulat *Studiul impactului PATP asupra proprietăților mecanice ale filmelor polimerice multistrat studiate*, prezintă rezultatele obținute în urma testării la rupere a filmelor polimerice studiate. Astfel, au fost analizate modificările induse de PATP asupra parametrilor mecanici: alungirea la rupere, rezistența la rupere și modulul de elasticitate al lui Young. Acest capitol se finalizează cu prezentarea concluziilor pațiale.

Capitolul 6, intitulat *Investigarea modificărilor structurale ale foliilor polimerice multistrat*, prezintă rezultatele obținute în urma microscopiei cu scanare de electroni (SEM) și evaluării vizuale a filmelor polimerice utilizate ca materiale de ambalare în acest studiu. Sunt

prezentate aspecte privind modificări ale grosimii, suprafeței și secțiunii celor șase filme polimerice tratate PATP. Acest capitol se finalizează cu prezentarea concluziilor parțiale.

Capitolul 7, intitulat *Evaluarea impactului PATP asupra comportamentului termodinamic al filmelor polimerice multistrat prin analiză termodiferențială*, prezintă rezultatele analizei termodiferențiale ale celor șase filme polimerice multistrat tratate PATP obținute prin calorimetrie de baleiaj cu scanare diferențială (DSC). Acest capitol se finalizează cu prezentarea concluziilor parțiale.

Capitolul 8, intitulat *Analiza GC-MS*, prezintă evaluarea gaz-cromatografică cuplată cu spectrometrie de masă, realizată în scopul determinării profilului compușilor volatili a 66 de probe analizate. În acest capitol s-a urmărit influența PATP asupra formării principalelor clase de compuși volatili, a unor compuși cu potențial toxic, precum și identificarea unor potențiali markeri ai tratamentului PATP. Au fost stabiliți compușii susceptibili de a fi transferați prin efect de scalping și migrare în cadrul sistemului film polimeric-șuncă din pulpă de porc. Acest capitol se finalizează cu enunțarea concluziilor parțiale.

PARTEA EXPERIMENTALĂ se încheie cu un subcapitol de *Concluzii generale și recomandări*.

În finalul tezei au fost centralizate în două capitole contribuțiile originale aduse prin studiul întreprins, precum și modalitățile de diseminare ale rezultatelor obținute în perioada doctorală.

Capitolul 9, intitulat *Contribuții originale*, prezintă contribuțiile la dezvoltarea cunoașterii în domeniu și direcțiile viitoare de cercetare deschise în urma studiului.

Capitolul 10, intitulat *Diseminarea rezultatelor*, cuprinde informații privind activitatea de publicare și participare la conferințe naționale și internaționale, în care s-a realizat prezentarea rezultatelor obținute de-a lungul celor trei ani de studiu.

## *Obiectivele științifice ale cercetării*

Scopul principal al programului de doctorat a fost dezvoltarea de cercetări privind impactul tehnologiei PATP (Pressure Assisted Thermal Processing) asupra sistemului ambalaj-produs alimentar.

Obiectivele generale stabilite pentru întreg parcursul programului de doctorat au fost:

O1. Studiul privind influența PATP asupra sistemului ambalaj-produs alimentar;

O2. Dezvoltarea cunoașterii și obținerea unor rezultate științifice competitive pe plan european, precum și transferul acestor rezultate în industrie.

Obiectivele specifice, urmărite punctual în toate etapele cercetării, au fost:

1. Studiul impactului PATP asupra proprietăților mecanice ale filmelor polimerice multistrat (modulul lui Young, tensiunea la rupere, elongația procentuală).

2. Evaluarea proprietăților termice ale filmelor polimerice multistrat tratate PATP (DSC).

3. Investigarea modificărilor structurale ale filmelor polimerice multistrat prin microscopie cu scanare de electroni (SEM) și evaluare vizuală.

4. Determinarea influenței PATP asupra profilului și a principalelor clase de compuși volatili din materialele polimerice (GC-MS).

5. Identificarea unor potențiali markeri ai intensității PATP și evaluarea calitativă a potențialului toxic al compușilor pentru organismul uman (GC-MS).

6. Stabilirea compușilor susceptibili de a fi transferați prin efect de scalping și migrare în cadrul sistemului material polimeric-carne (GC-MS).

## II. *Partea experimentală*

### Capitolul 4. Materiale și metode

#### 4.1. Materiale

În scopul determinării filmului polimeric potrivit ca ambalaj al semiconservelor din carne de tip șuncă din pulpă de porc procesate la presiuni înalte asistate de temperatură au fost testate șase filme polimerice folosite drept ambalaj în condiții extreme de presiune și temperatură (600MPa, 70°C, 10 minute).

##### 4.1.1. Materiale de ambalare

Ca materiale de ambalare s-au utilizat 6 filme polimerice multistrat, puse la dispoziție de Sudpack Verpackungen GmbH & Co. KG (Germania), vidate după umplere în scopul obținerii ambalajelor destinate tratamentului PATP.

- **PETX/PP 60** (notat în continuare I) - film multistrat flexibil, format din poliester orientat biaxial și înnobilit cu strat barieră de tip PVdC (policlorură de viniliden) și strat de polipropilenă utilizat pentru lipire, cu grosimea de 60 μm.

- **PAO/EVM 60** (notat II) - film multistrat flexibil, format din poliamidă orientată biaxial și laminată pe o structură coextrudată de tip PE/EVOH/m-PE, cu grosimea de 60 μm.

- **PET/EVM 80** (notat III) - film multistrat flexibil, format din poliester orientat biaxial și laminat pe o structură coextrudată de tip PE/EVOH/m-PE și metalocen ca strat de lipire. Filmul are o grosime de 80 μm.

- **5PAO/EVE 60** (notat IV) - film multistrat flexibil, format din poliamidă orientată biaxial și laminată pe o structură coextrudată de tip PE/EVOH/PE, cu grosimea de 60 μm.

- **GVA 70** (notat V) - film multistrat flexibil, coextrudat, având structura PA/EVOH/PA/PE și grosimea de 70 μm.

- **GVA 150** (notat VI) - film multistrat flexibil, coextrudat, având structura PA/EVOH/PA/PE. Cu aceeași structură ca și GVA 70, dar cu grosimea de 150 μm.

Materialele de ambalare au fost depozitate conform recomandărilor din fișele tehnice.

### 4.1.2. Carnea

Carnea proaspătă din pulpă de porc aleasă la roșu utilizată în acest studiu a fost achiziționată de la ALVINO SRL (Romania).

### 4.1.3. Sistemul carne-film polimeric de ambalare

Pentru efectuarea cercetărilor experimentale s-au utilizat șase materiale polimerice multistrat și șuncă din pulpă de porc.

Probe din fiecare tip de film au fost tăiate pe direcția de laminare și au fost folosite la obținerea de pungi pentru ambalarea sub vid a semiconservei de tip șuncă din pulpă de porc.

■ Pentru ușurarea prezentării rezultatelor, s-au utilizat următoarele notații ale probelor:

*T1* - film polimeric netratat, termostatat la GC-MS la 45°C (**martor**);

*T2* - film polimeric netratat, termostatat la GC-MS la 65°C;

*T3* - film polimeric netratat, termostatat la GC-MS la 85°C;

*T4* - film polimeric netratat, termostatat la GC-MS la 105°C;

*T5* - film polimeric netratat, termostatat la GC-MS la 120°C;

*TM* - film polimeric folosit la ambalarea cărnii din pulpă de porc, sistem produs-ambalaj tratat în baie de apă la 70°C, termostatat la GC-MS la 45°C;

*PM* - film polimeric folosit la ambalarea cărnii, sistem produs-ambalaj tratat la 600 MPa, 20°C, 10 minute (HPP), termostatat la GC-MS la 45°C;

*PTM* - film polimeric folosit la ambalarea cărnii, sistem produs-ambalaj tratat la 600 MPa, 70°C, 10 minute (PATP), termostatat la GC-MS la 45°C;

*TC* – carnea din pulpă de porc ce a fost ambalată în film polimeric, sistem produs-ambalaj tratat în baie de apă la 70°C, termostatat la GC-MS la 45°C;

*PTC* - carnea din pulpă de porc ce a fost ambalată în film polimeric, sistem produs-ambalaj tratat la 600 MPa, 70°C, 10 minute, termostatat la GC-MS 45°C.

■ Notațiile descrise anterior vor varia în funcție de tipul filmului utilizat la ambalare, astfel:

*T11, T12, T13...T16* - film polimeric I, II, III...VI netratat, termostatat la GC-MS la 45°C (**martor pentru fiecare film în parte**)

**T21, T22, T23...T26** - film polimeric I, II, III...VI netratat, termostatat la GC-MS la 65°C;

**T31, T32, T33...T36**- film polimeric I, II, III...VI netratat, termostatat la GC-MS la 85°C;

**T41, T42, T43...T46** - film polimeric I, II, III...VI netratat, termostatat la GC-MS la 105°C;

**T51...T56** - film polimeric I...VI netratat, termostatat la GC-MS la 120°C;

**TM1...TM6** - film polimeric I...VI folosit la ambalarea cărnii din pulpă de porc, sistem produs-ambalaj tratat în baie de apă la 70°C, termostatat la GC-MS la 45°C;

**PM1...PM6** - film polimeric I...VI folosit la ambalarea cărnii, sistem produs-ambalaj tratat la 600 MPa, 20°C, 10 minute (HPP), termostatat la GC-MS la 45°C;

**PTM1...PTM6** - film polimeric I...VI folosit la ambalarea cărnii, sistem produs-ambalaj tratat la 600 MPa, 70°C, 10 minute (PATP), termostatat la GC-MS la 45°C;

**TC1...TC6** – carnea din pulpă de porc ce a fost ambalată în film polimeric I...VI, sistem produs-ambalaj tratat în baie de apă la 70°C, termostatat la GC-MS la 45°C;

**PTC1...PTC6** - carnea din pulpă de porc ce a fost ambalată în film polimeric I...VI, sistem produs-ambalaj tratat la 600 MPa, 70°C, 10 minute, termostatat la GC-MS 45°C.

■ Astfel, prima cifră după litera T semnifică temperatura de termostatare aplicată, iar cea de a doua tipul filmului polimeric utilizat la ambalare (T11, T12, T13, T14, T15, T16). Cum în cazul tratamentelor aplicate nu a fost variată temperatura de termostatare utilizată la incubarea în GC-MS, aceasta fiind de 45°C pentru toate tratamentele aplicate, va varia doar o singură cifră după notațiile stabilite, aceasta reprezentând tipul polimerului utilizat la ambalare, astfel: PM1 pentru filmul I, PM2 pentru filmul II ș.a.m.d., PTM2 pentru filmul II, PTM3 pentru filmul III ș.a.m.d., în același mod TC1 pentru carnea ambalată în filmul I, TC2 pentru carnea ambalată în filmul II ș.a.m.d.

#### 4.1.4. Procesarea la presiuni înalte

Pentru realizarea experimentului la presiuni înalte, ambalajele obținute din filme polimerice multistrat (numite în continuare filme polimerice), cu sau fără șuncă din pulpă de porc, au fost tratate în diferite condiții de presiuni înalte și temperatură, într-o instalație Resato (Olanda) de tip pilot. Filmele polimerice au fost mai întâi preîncălzite într-o baie de apă, pentru un timp predeterminat la temperatura inițială (10 min la 70°C, pentru presurizare la presiuni înalte), în scopul reducerii gradientului de temperatură și atingerii unei temperaturi

de aproximativ 70°C în interiorul produsului. În etapa următoare, filmele polimerice au fost transferate într-un cilindru perforat din teflon, acesta fiind în prealabil încălzit la aceeași temperatură și conținând apă din baia de apă. Acest cilindru umplut cu apă și conținând filmul cu produs a fost imediat transferat în vasul instalației de presiuni înalte. Vasul a fost încălzit la temperatura de lucru cu ajutorul unei băi de apă și temperatura din vas a fost ajustată printr-o manta de încălzire exterioară și sisteme de încălzire de jos (inferioare) (Vervoort *et al.*, 2012).

Sistemul film polimeric-carne din pulpă de porc a fost procesat prin tratament două tratamente la presiuni înalte: HPP (600 MPa la 20°C, pentru 10 minute) și PATP (600 MPa la 70°C, pentru 10 minute), folosind ca mediu de transmitere a presiunii un amestec de apă și glicol de la Resato și un tratament termic (70°C, pentru 10 minute).

S-a ales ca presiunea de lucru 600 MPa, considerată de mulți autori valoarea de prag, această presiune fiind, de asemenea, economică și sigură din punct de vedere microbiologic în condiții de pasteurizare (Garriga *et al.* 2004; Aymerich *et al.*, 2008; Perera *et al.*, 2010). Temperatura mediului (glicol, în acest studiu) din vasul de presurizare a fost măsurată prin cabluri de alimentare la termocuple, fapt care a permis măsurarea semnalului electric și a temperaturii în vas. Presiunea a fost ridicată până la valoarea de lucru în 30 s și o perioadă de 60 s a fost stabilită ca timp de echilibrare. Toate tratamentele s-au efectuat în duplicat pentru fiecare sistem carne-diferite tipuri de filme polimerice folosit la ambalare.

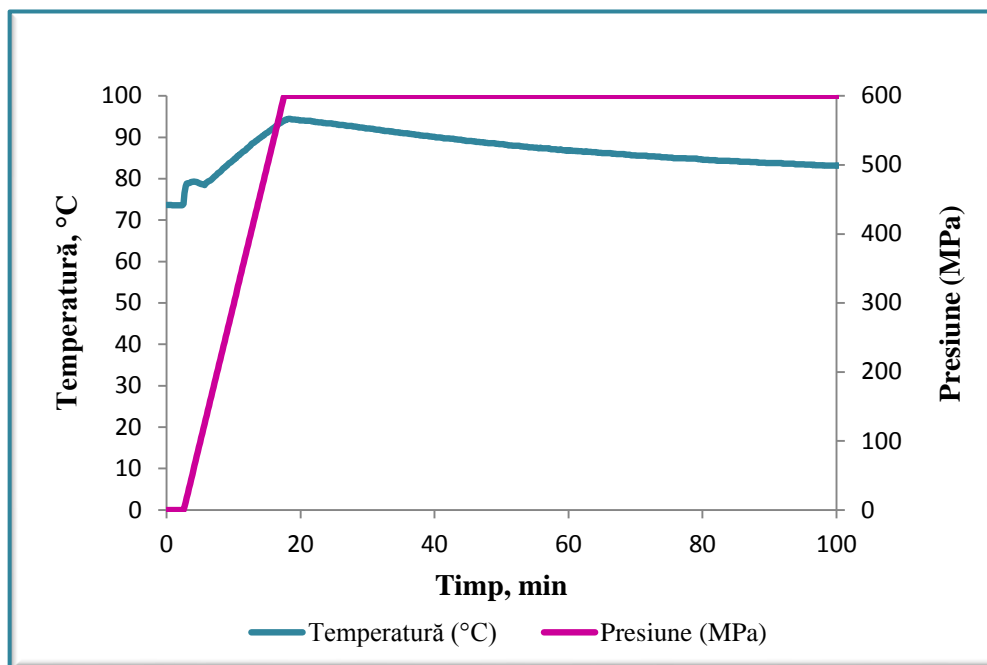
Prin tratamentul HPP aplicat s-a urmărit efectul doar a presiunilor înalte asupra sistemului, tratament considerat echivalent celui de pasteurizare, însă cu modificări mult mai reduse ale sistemului.

Tratamentul PATP aplicat este echivalent al sterilizării termice. Condițiile alese în cazul acestuia sunt extreme, scopul acestui studiu fiind de a identifica limitele condiționate de PATP filmelor polimerice utilizate ca material de ambalare.

Tratamentul termic de 70°C, 10 minute reprezintă condițiile minime impuse de industrie filmelor polimerice de ambalare ale semiconservelor din carne. S-a mers la limita inferioară cu această temperatură pentru a sesiza mai clar bariera de influență a temperaturii față de presiune.

Presiunea și temperatura de lucru au fost monitorizate și înregistrate pe toată durata procesului. Viteza de creștere a presiunii a fost stabilită la 20 MPa/s. Pentru tratamentul PATP, compresia adiabatică induce o creștere a temperaturii în interiorul cilindrului până la aproape 90°C. La presiune constantă s-a constatat o scădere a temperaturii cu aproape 7°C, aceasta fiind datorată pierderilor de căldură prin pereții vaselor în timpul presurizării. Pierderea de căldură produsă de gradientii termici este datorată diferenței între lipsa încălzirii

prin compresie la nivelul pereților din oțel și apariția încălzirii adiabatice a fluidului și a alimentului cu un conținut ridicat de grăsimi. Se observă faptul că faza de decompresie determină scăderea bruscă a temperaturii produsului sub temperatura de echilibru, la 65°C (Figura 4.13.).



*Figura 4.13. Profilul presiune-temperatură*

La finalul tratamentului sistemul șuncă din pulpă de porc-film polimeric a fost supus unei răcirii lente, până la temperatura camerei (25°C).

Profilul presiune-temperatură diferă față de procesele obișnuite izotermice-izobarice, care au numeroase aplicații în cercetare și influențează direct proprietățile produsului tratat la PATP.

#### 4.1.5. Metode de analiză aplicate

După aplicarea tratamentului la presiune înaltă asistată de temperatură, atât filmele polimerice folosite la ambalare, cât și șunca din pulpă de porc, au fost recuperate din instalația de presiuni înalte și observate vizual. O parte dintre filmele tratate și netratate la PATP au fost depozitate în condiții controlate de umiditate și temperatură, apoi pregătite după protocolul prestabilit al analizelor SEM (microscopie cu scanare de electroni), DSC (calorimetrie diferențială de baleiaj) și pentru testele mecanice (rezistența la rupere a filmelor), iar celelalte



filme, împreună cu șunca din pulpă de porc au fost supuse analizei GC-MS (gaz-cromatografie cuplată cu spectrometrie de masă).

#### 4.1.5.1. Studiul impactului PATP asupra proprietăților mecanice ale filmelor polimerice multistrat

Testele mecanice au fost realizate în scopul determinării modulului de elasticitate a lui Young, tensiunii la rupere și alungirii la rupere (Siracusa, 2008). Valorile acestor parametri permit evaluarea proprietăților mecanice ale unui film polimeric (Siracusa, 2008). Parametrii filmelor polimerice au fost mășurați la  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , folosind mașina universală pentru încercări, Testometric M350-5AT.

Epruvete (50×15 mm) din fiecare film polimeric de ambalare au fost tăiate cu ajutorul unui cuter, pe direcția de laminare (Dobiáš *et al.*, 2004). Lungimea de lucru (după prinderea benzii în bacurile echipamentului) a fost setată la 30 cm, iar testele au fost făcute la o viteză de deplasare a bacurilor de 20 mm/min (Kaczmarek, 2005). Rezultatele prezentate au fost obținute din media a 10 probe din fiecare set (Hernández-Muñoz *et al.*, 2004; Fintzou *et al.*, 2006).

În scopul obținerii unor rezultate mai bune, prin realizarea unei prinderi mai sigure în bac și evitarea alunecării epruvetelor, în regiunea laterală a acestora, pe o porțiune de aproximativ  $1\text{cm}^2$ , s-a lipit bandă adezivă rezistentă din comerț.

Figura 4.14. prezintă modul de pregătire al epruvetelor în scopul testării rezistenței la rupere a filmelor polimerice.

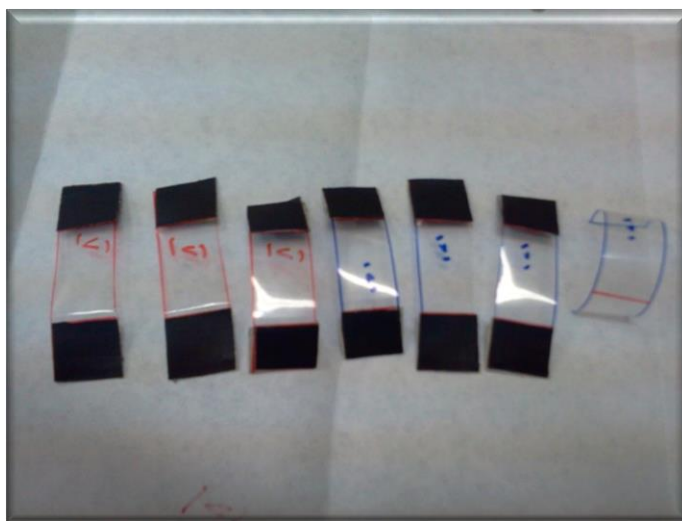


Figura 4.14. Pregătirea epruvetele de material V

În timpul extensiei benzilor au fost înregistrați mai mulți parametri, elongația procentuală și modulul de elasticitate fiind calculate conform ASTM D882-02 (ASTM 2002). Au fost analizate 10 probe din fiecare tip de film, tratate în diferite condiții de presiune și temperatură, în total fiind analizate 180 de probe.

Figura 4.15. prezintă testarea la rupere a unei epruvete.



*Figura 4.15. Alungirea la rupere a epruvetei de film V*

#### **4.1.5.2. Evaluarea vizuală**

Imediat după aplicarea tratamentului PATP au fost determinate modificările vizibile ale fiecărui film polimeric, respectiv apariția defectelor de tip delaminare, zone opace, pete albe, goluri de aer, bule de aer sau alte defecte induse de efectul presiune-temperatură.

#### **4.1.5.3. Analiza SEM**

SEM reprezintă una dintre metodele cele mai disponibile pe scară largă pentru analiza suprafețelor și a fost utilizată în acest studiu în scopul examinării topografice a suprafeței și a structurii filmelor multistrat (Goddard *et* Hotchkiss, 2007). Filmele multistrat tratate și netratate prin PATP au fost depozitate în exicatorare conținând bromură de sodiu, într-o încăpere cu o temperatură de aproximativ 25°C, pentru 48 h. Pentru obținerea unor imagini clare și detaliate, precum și în vederea îndepărtării grăsimilor de pe suprafața filmelor, probele au fost spălate (șterse) cu alcool etilic 96%. Foliile au fost observate cu ajutorul microscopului Quanta 200 la diferite nivele de magnificare: de 500x (pentru suprafețe) și de peste 1000x (pentru secțiuni), la o tensiune mică, de 20kV.

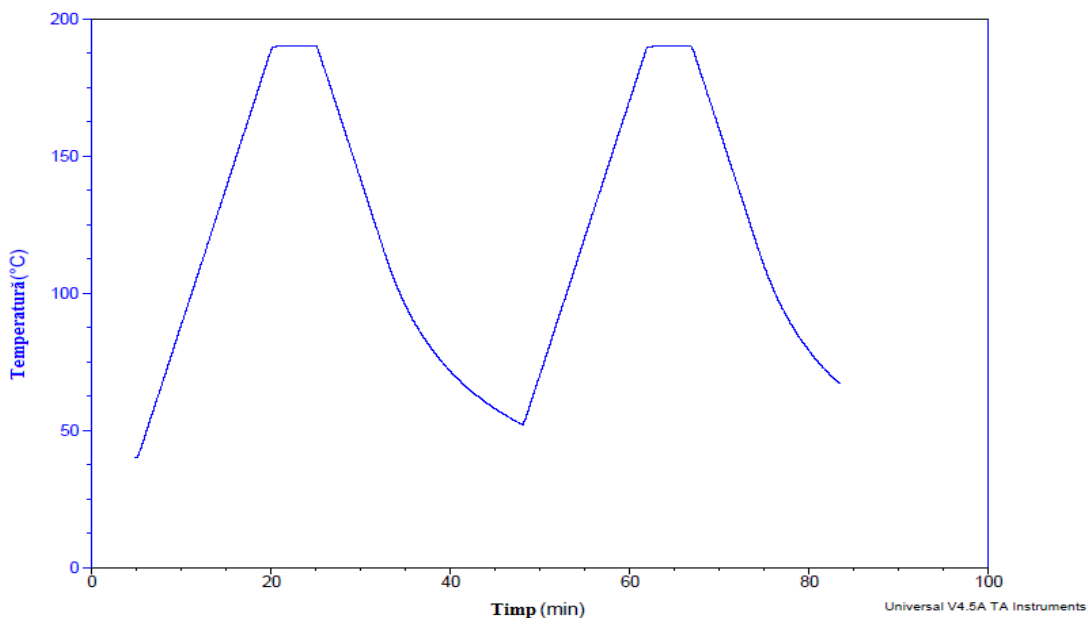
#### 4.1.5.4. Calorimetria diferențială de baleiaj (DSC)

Aproximativ 6 mg probă au fost introduse într-un creuzet de aluminiu al echipamentului DSC Q20, pregătirea probelor fiind ilustrată în Figura 4.16. Proba a fost încălzită de la 40 °C la 190 °C, cu o viteză de 10°C/min, în aer (Bartczak *et al.*, 2004).



**Figura 4.16.** Introducerea probei în creuzet și fixarea capacului în vederea analizei DSC

Diagrama ciclului termic al analizei prezintă cele patru cicluri termice efectuate, respectiv două cicluri de încălzire și două de răcire. Primul ciclu de încălzire, constând într-o încălzire fermă, liniară, a început la temperatura ambiantă, cu aplicarea vitezei de încălzire de 10°C/min și menținere la 190°C (Figura 4.17.).



**Figura 4.17.** Ciclul termic al analizei DSC

Calorimetria diferențială de baleiaj a fost utilizată pentru a evalua efectul PATP asupra comportamentului termic al materialelor polimerice. S-a studiat primul ciclu de încălzire (Bang *et al.*, 2012), iar termogramele corespunzătoare sunt prezentate în Figurile 7.1.-7.6..

Au fost evidențiate curbele endotermice (topirea) din care s-au determinat: temperatura de topire ( $T_m$ ), entalpia de topire ( $\Delta H_m$ ) și temperatura de tranziție sticloasă ( $T_g$ ) (Siracusa *et al.*, 2008).  $\Delta H_m$  și  $T_g$  au fost determinate prin integrarea peak-urilor endoterme (Zhang *et al.*, 2009).

#### 4.1.5.5. Analiza GC-MS

S-a utilizat pentru analize metoda gazcromatografică cuplată cu spectrometrie de masă, utilizând microextractionea din fază solidă (SPME). Pentru analiza cromatografică s-a folosit un gaz cromatograf tip Trace GC Ultra cuplat, pentru detectarea compușilor, cu un spectrometru de masă cu trapă ionică ITQ, cu posibilitatea fragmentării de 4 ori, produse de firma Thermo Scientific.

Această metodă a fost utilizată în scopul determinării profilului compușilor volatili pentru diferite sisteme șuncă din pulpă de porc-ambalaj din film polimeric.

## Capitolul 5 Studiul impactului PATP asupra proprietăților mecanice ale filmelor polimerice multistrat studiate

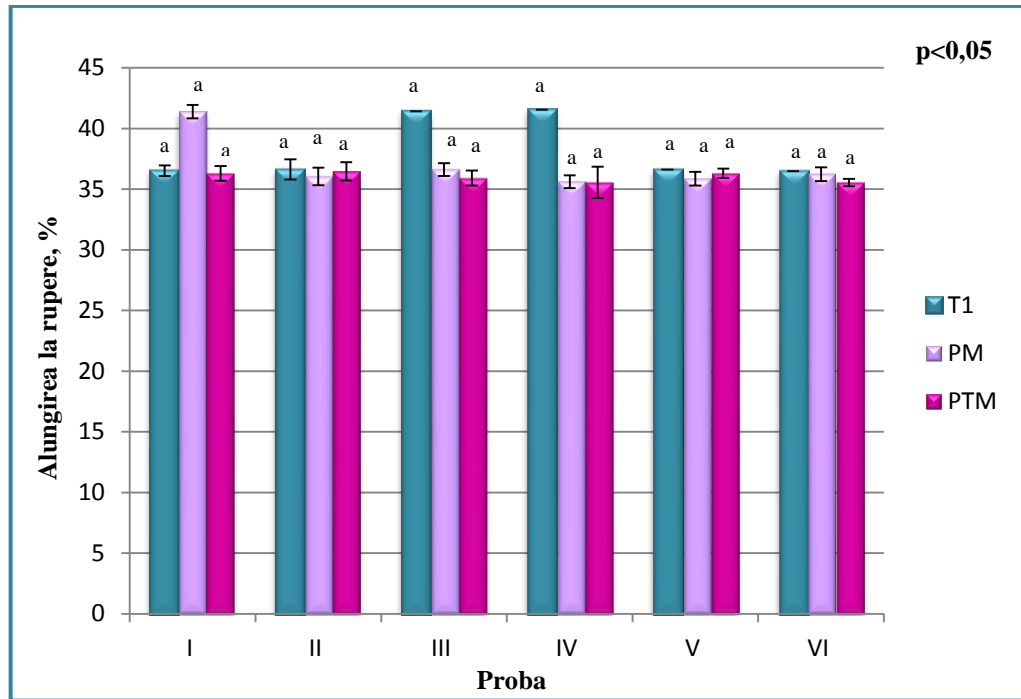
### 5.1. Rezultate și discuții

Proprietățile mecanice ale filmelor polimerice reprezintă o caracteristică importantă în evaluarea unui material de ambalare (Xing, 2012). Proprietățile mecanice ale filmelor de ambalare au fost determinate înainte și după tratamentele aplicate, în zece replici, mediile și abaterile fiind ilustrate în Figurile 5.1., 5.2. și 5.3. Modificările induse de tratamentul PATP pot fi corelate cu interacțiunile intra și intermoleculare ale structurii polimerice (Mensitieri *et al.*, 2013).

#### 5.1.1. Alungirea la rupere

Efectul tratamentelor aplicate asupra alungirii la rupere (%) a filmelor polimerice studiate este prezentat în Figura 5.1.

Din punct de vedere statistic efectul tratamentului asupra alungirii la rupere are o influență semnificativă ( $p < 0,05$ ), însă nu depinde de tipul filmului polimeric studiat, toate probele fiind influențate în aceeași măsură (a) de tratamentul aplicat (Figura 5.1.).



*Figura 5.1. Influența tratamentului asupra valorii alungirii la rupere a filmelor polimerice multistrat*

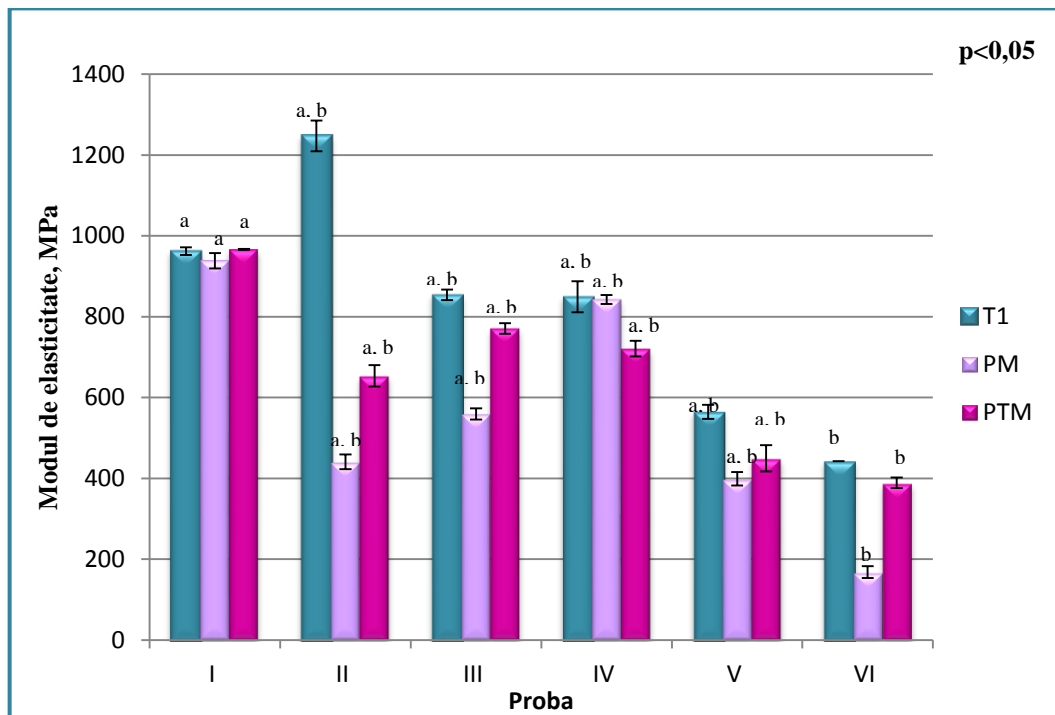
Ca material de ambalare un film polimeric trebuie să prezinte o alungire la rupere cât mai mare (Roy, 2012). În urma testelor mecanice realizate, s-a observat influența diferită a tratamentelor în funcție de filmul polimeric analizat. Astfel, pentru filmele III și VI, scăderea alungirii la rupere a probelor tratate, față de probele martor (T13, T16), este influențată în mai mare măsură de tratamentul PATP (PTM3, PTM6), în comparație cu probele HPP (PM3, PM6).

Din Figura 5.1. se poate observa o influență mai mare a tratamentului HPP (probele PM) asupra filmului I, față de modificările aduse de acest tratament alungirii la rupere a celorlalte filme. Acest comportament s-ar putea datora structurii polimerice mult mai diferite a filmului I față de celelalte filme. Astfel, alungirea la rupere a filmului PM1 crește cu 13% față de proba T11 (martor). Proba PTM1 nu este influențată din punct de vedere a rezistenței la rupere, valoarea rămânând practic constantă cu cea a filmului martor (T11). Probele T13 și T14 se dovedesc a fi mult mai elastice înainte de aplicarea tratamentului. Astfel valoarea alungirii în cazul probei PM3 scade cu 13% față de T13, pe când alungirea probei PTM3 înregistrează o scădere de 15% față de proba de film netratată. În cazul filmului IV, valoare alungirii la rupere înregistrează o scădere constantă, de 14% față de T14 pentru ambele probe tratate, respectiv PM4 și PTM4, indicând rigidizarea structurii.

Alungirea la rupere a filmelor II și VI suferă o foarte mică reducere, în aceeași măsură, indiferent de tratamentul aplicat (HPP sau PATP), acest comportament dezvăluind formarea unei structuri mai rigide (Hernández-Muñoz, 2004), rezultate confirmate de analiza SEM (microscopie electronică de baleiaj). Există posibilitatea ca rezistența mare a acestor filme să fie conferită de faptul că nu au avut loc rupturi între straturile polimerice, nepermițând filmului să se alungească. În cazul filmului V, alungirea la rupere este practic constantă, modificările induse de tratamente asupra alungirii la rupere a probelor tratate fiind de 2% pentru PM5, respectiv 0,8% pentru proba PTM5, dovedind o bună mobilitate a lanțului polimeric.

### 5.1.2. Modulul de elasticitate

Efectul tratamentului asupra valorii modulului de elasticitate (MPa) a filmelor polimerice studiate este prezentat în Figura 5.2.



**Figura 5.2.** Influența tratamentului asupra valorii modulului de elasticitate a filmelor polimerice multistrat

Modulul de elasticitate este influențat semnificativ ( $p < 0,05$ ) de tipul filmului polimeric utilizat ca material de ambalare la tratamentele HPP și PATP (Figura 5.2.).

Ca și pentru alungirea la rupere, variația modulului de elasticitate a filmului polimeric I este diferită (a) față de celelalte filme polimerice multistrat utilizate ca materiale de ambalare. Astfel, valoarea modulului de elasticitate variază în limite restrânse, fiind de 962,18 MPa

pentru T11 și, în urma unei rigidizări reduse, de 2,4 ori mai mică pentru proba PM1. Valoarea modulului de elasticitate pentru proba PTM1 rămâne practic nemodificată față de proba martor (T11). Filmul polimeric I se dovedește a fi cel mai stabil din punct de vedere a elasticității. Tratatamentul HPP nu modifică în mod semnificativ modulului de elasticitate a filmului I.

Din punct de vedere statistic modulul de elasticitate al filmelor polimerice II, III, IV și V este influențat de tratamentele la presiuni înalte în același mod (a,b). Acest tip de comportament ar putea fi explicat de structura polimerică foarte asemănătoare a acestor folii multistrat, toate având în componență PE și EVOH (Koutchma *et al.*, 2010). Astfel, unele proprietăți (a) sunt asemănătoare filmului polimeric I, pe când structura dictează un comportament asemănător (b) cu cel al filmului polimeric VI.

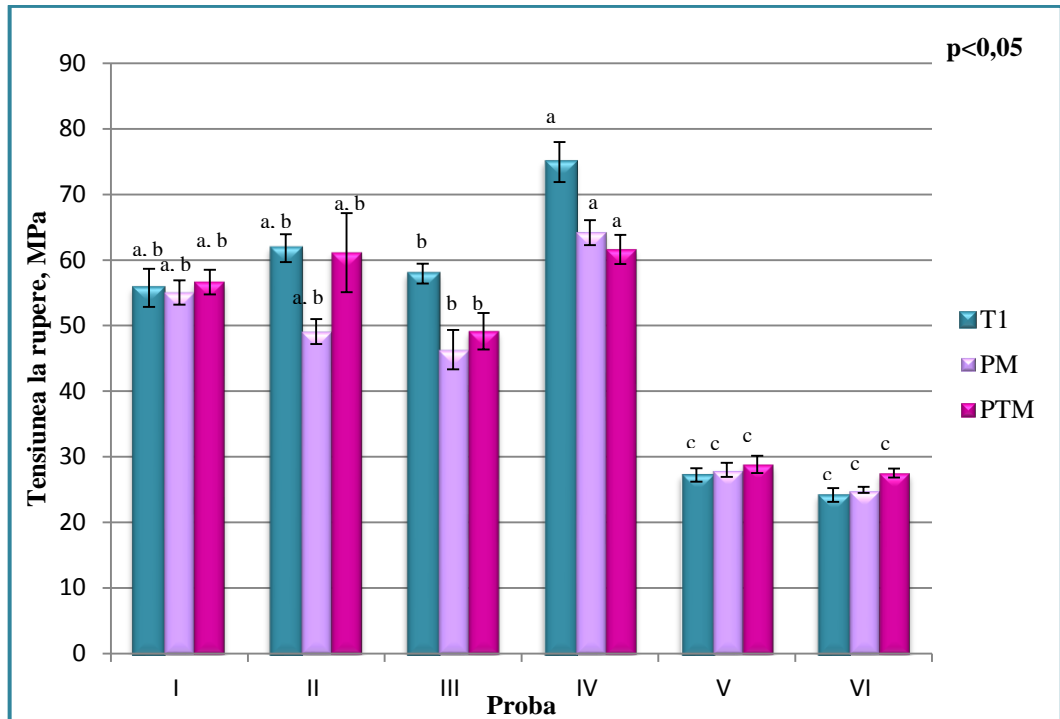
Filmul polimeric VI, cu o structură polimerică asemănătoare filmelor II, III, IV și V, prezintă un comportament diferit, de tip (b), în ceea ce privește influența tratamentului asupra modulului de elasticitate. Elasticitatea mult mai redusă a acestui film se datorează grosimii sale mai mari, de 150 $\mu$ m, dublă ca valoare față de restul filmelor analizate.

Cea mai mare influență a tratamentelor HPP și PATP asupra modulului de elasticitate se poate observa în cazul filmului II, pentru proba PM2. Valoarea elasticității scade cu 64% pentru proba tratată, PM2 și cu 48% pentru proba PTM2, față de proba martor, T12, care a prezentat cea mai mare valoare a modulului de elasticitate, respectiv 1247,15 MPa. Comportamentul de rigidizare a acestui film polimeric inițial foarte elastic poate fi explicat prin modificările intra și interstructurale intense induse de tratamentul la presiuni înalte.

Tendința generală a valorii modulului de elasticitate pentru filmele analizate este de a scădea mai mult sub influența tratamentului HPP (probele PM) decât sub influența PATP (probele PTM). Excepție de la acest comportament o face filmul polimeric IV, a cărui modul de elasticitate pentru proba PTM4 este mai mic cu 14% față de proba PT4 și cu 15% față de filmul martor (T14). Explicația poate fi dată de efectul mai redus al presiunii (Niladri *et al.*, 2012) odată cu tratamentul HPP asupra acestui film polimeric, față de efectul indus de temperatură, care rigidizează filmul IV, în cadrul tratamentului PATP.

### 5.1.3. Tensiunea la rupere

Efectul presiunii înalte asupra parametrului mecanic tensiunea la rupere (MPa) este prezentat în Figura 5.3.



**Figura 5.3.** Influența tratamentului asupra valorii tensiunii la rupere a filmelor polimerice multistrat

Din punct de vedere statistic, influența tratamentului asupra parametrului tensiune la rupere a filmelor polimerice multistrat analizate este semnificativă ( $p < 0,05$ ), fiind dependentă de tipul de film polimeric folosit la ambalare.

S-au evidențiat trei tipuri de modificări (a, b, c) aduse de tratament asupra valorii tensiunii la rupere. Astfel, filmele polimerice I și II se supun comportamentelor (a, b), efectul tratamentului PATP influențând într-o foarte mică măsură acest parametru, a cărui valoare este practic aceeași pentru probele martor (T11, T12) și pentru probele PTM. Filmul III are un comportamentului de tip (b), valoarea tensiunii la rupere fiind mai redusă cu 6% pentru proba PM3 față de proba PTM6.

Filmul IV prezintă un comportament de tip (a), constând într-o scădere graduală a tensiunii la rupere odată cu creșterea severității tratamentului aplicat. Astfel, tratamentul HPP duce la o scădere de 14% a tensiunii la rupere pentru proba PM4, pe când PATP reduce tensiunea la rupere cu 18% față de proba martor (T14). Acest comportament ar putea fi atribuit efectului mai puternic al temperaturii asupra filmului IV. Pe de altă parte, scăderea tensiunii la rupere poate fi explicată prin efectul de scalping sau prin absorbția apei de către structura polimerică (Farhoodi *et al.*, 2009; Upadhyaya *et al.*, 2012), fenomen care duce la îndepărtarea straturilor polimerice și modificarea structurii (Siracuzza, 2012), rezultate în conformitate cu analiza SEM.



Cele două filme identice ca structură, însă cu grosimi diferite, V (70 $\mu$ m) și VI (150 $\mu$ m) au un comportament specific, de tip (c). Figura 5.3. ilustrează faptul că tratamentul nu produce modificări foarte mari asupra tensiunii la rupere în cazul filmelor V și VI, valoarea tensiunii prezentând o creștere redusă dependentă de severitatea tratamentului aplicat, comportament observat și de alți cercetători (Galotto *et al.*, 2008; Guillard *et al.*, 2010). Această creștere demonstrează rigidizarea structurii celor două filme polimerice odată cu aplicarea tratamentului. Astfel, față de filmul martor (T15), valoarea tensiunii la rupere a probelor tratate se păstrează aproape constantă. Pentru proba PTM6 s-a înregistrat o creștere de 12% față de T16, creșterea valorii tensiunii la rupere pentru proba PM6 fiind mai redusă. Rigidizarea structurii a fost observată și la analiza imagistică SEM.

În industrie, se permite o variație de până la 25% a acestui parametru (Galotto *et al.*, 2008). Toate cele șase filme polimerice studiate se încadrează în această restricție, fapt ce demonstrează influența redusă a tratamentelor aplicate asupra tensiunii la rupere a acestor materiale de ambalare.

## 5.2. Concluzii parțiale

- Tratamentele la presiuni înalte aplicate (HPP și PATP) induc modificări reduse asupra alungirii la rupere și tensiunii la rupere a celor șase filme polimerice, acest tip de tratament influențând într-o mai mare măsură modulul de elasticitate al probelor testate din punct de vedere al rezistenței mecanice. Modificările induse de tratamentul la presiuni înalte pot fi corelate cu interacțiunile intra și intermoleculare ale structurii polimerice.

- În urma aplicării tratamentului HPP, alungirea la rupere a filmului polimeric I este îmbunătățită, proba tratată fiind cu 11% mai elastică decât filmul martor. Tratamentul PATP nu prezintă nici o influență asupra valorii alungirii la rupere a filmului I, comportament constat și pentru filmele V și II. Modificările cele mai mari ale acestui parametru s-au înregistrat în cazul filmelor III și IV, valoarea alungirii la rupere înregistrând aceeași creștere, de 13%, respectiv 14%, indiferent de tratamentul la presiuni înalte aplicat.

- Valoarea tensiunii la rupere este afectată în mai mare măsură de tratamentul HPP pentru filmele II și III, această înregistrând o scădere de 21%, respectiv 20% față de filmele netratate, pe când filmul IV prezintă o scădere de 18% a acestui parametru în urma tratamentului PATP. Tensiunea la rupere a filmului I este aproximativ constantă pentru ambele probe tratate, înregistrând o ușoară creștere (2%) în urma tratamentului PATP. Filmele V și VI prezintă o creștere a rigidității în urma tratamentelor, un efect mai mare manifestând PATP, mai ales în cazul filmului VI, când se înregistrează o creștere cu 12% a

tensiunii la rupere. Valoarea tensiunii la rupere a tuturor celor șase materiale studiate se încadrează în limitele de variație de până la 25% impuse de industrie.

● Valorile modulului de elasticitate indică o scădere a rigidității filmelor tratate, față de filmele martor. Modulul de elasticitate al filmului I nu este influențat de tratamentele aplicate. Tratamentul are un efect puternic asupra celui mai rigid film, II, valoarea modulului lui Young înregistrând o scădere de 64% în urma tratamentului HPP și de 48% după PATP. Tratamentul HPP nu influențează valoarea modulului de elasticitatea a filmului IV, pe când PATP nu influențează elasticitatea filmului III. HPP induce elasticizarea filmelor III, V și VI, valoarea modulului elastic scăzând cu 34%, 29%, respectiv 62% față de filmele martor.

## Capitolul 6 Investigarea modificărilor structurale ale foliilor polimerice multistrat

### 6.1. Rezultate și discuții

#### 6.1.1. Microscopie cu scanare de electroni

Microscopia cu scanare de electroni (SEM) a fost utilizată în scopul evaluării grosimii, a topografiei suprafeței și a structurii filmelor polimerice multistrat. Un studiu microstructural al filmelor multistrat testate oferă informații relevante, permițând o mai bună caracterizare.

**Tabelul 6.1.** Influența tratamentului PATP asupra grosimii filmelor polimerice multistrat ( $\mu\text{m}$ )

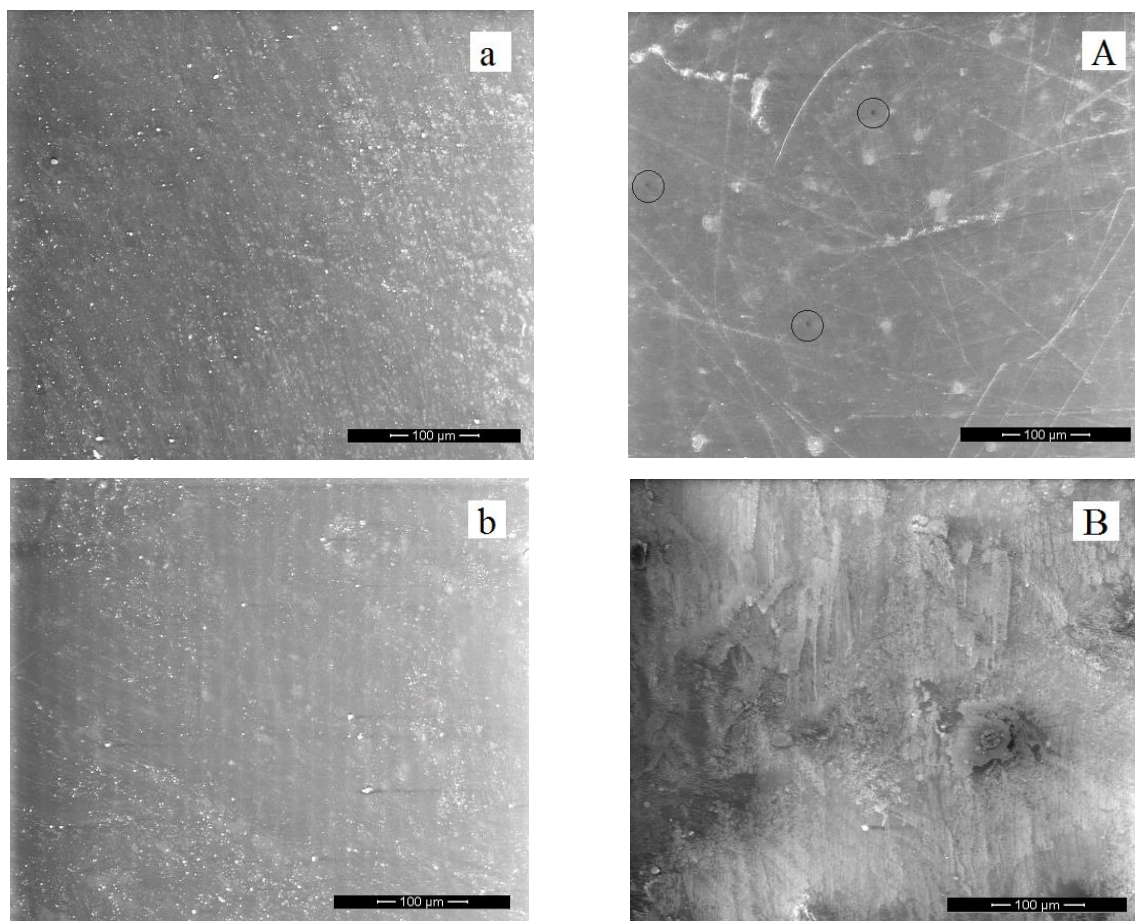
Filmul multistrat analizat	Grosimea filmului ( $\mu\text{m}$ )		Grosimea defectului observat ( $\mu\text{m}$ )
	T1	PTM	
I	55,95 $\pm$ 0,00	60,90 $\pm$ 0,29	-
II	60 $\pm$ 0,18	61,59 $\pm$ 0,16	-
III	80,00 $\pm$ 0,22	70,52 $\pm$ 0,15	190,87
IV	62,55 $\pm$ 0,34	60,90 $\pm$ 0,42	-
V	69,94 $\pm$ 0,58	70,23 $\pm$ 0,38	-
VI	134,5 $\pm$ 0,77	139,38 $\pm$ 0,67	233,32; 195,80

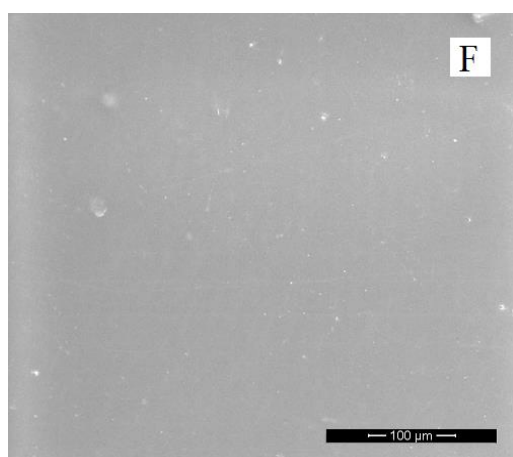
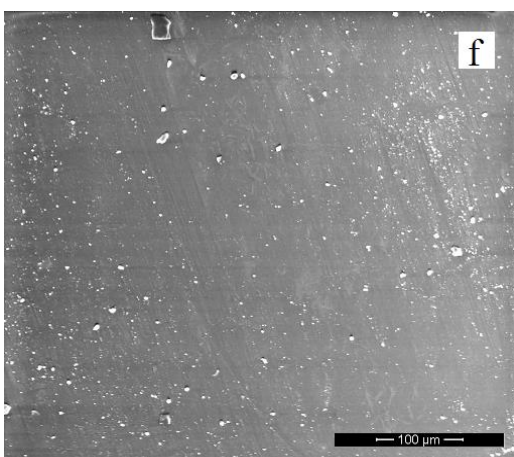
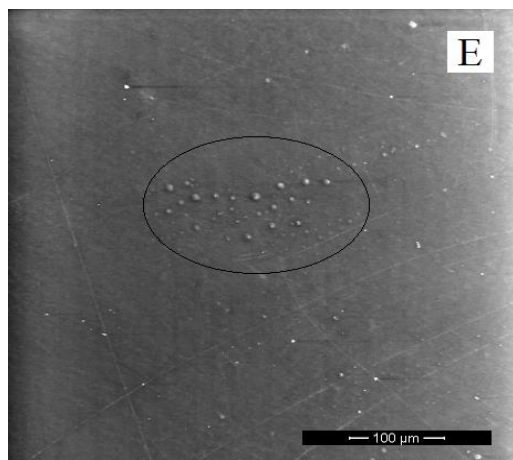
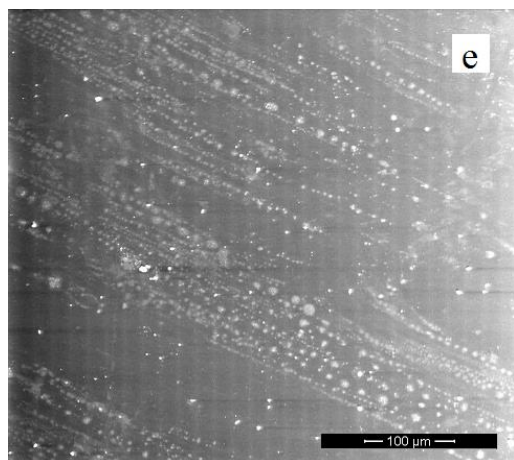
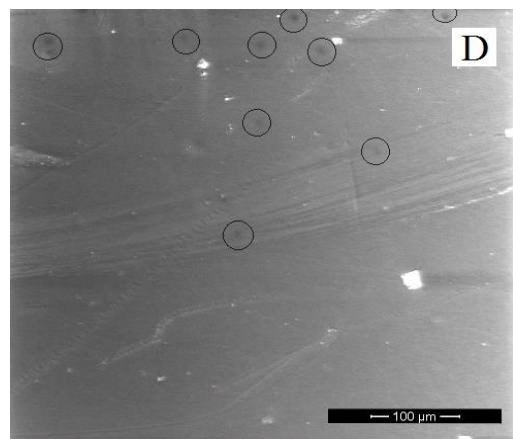
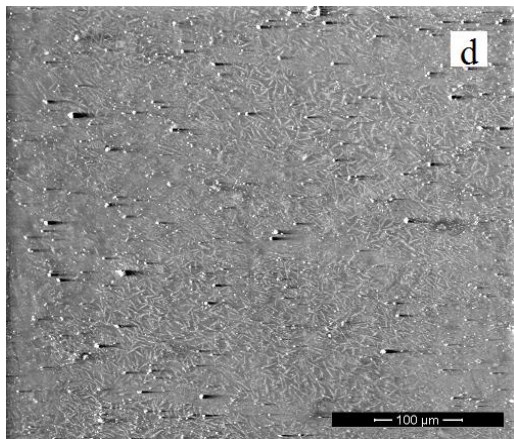
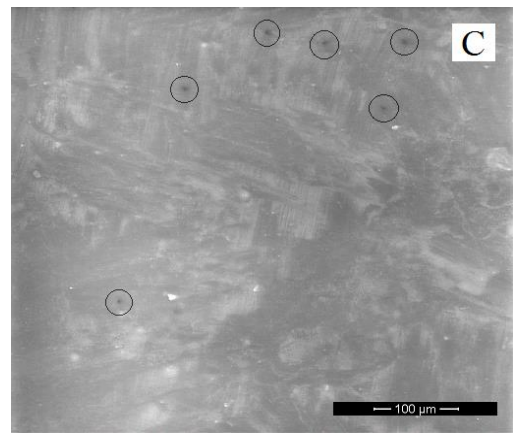
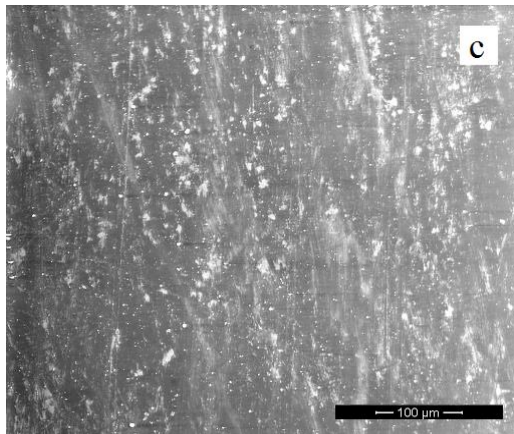
Tratamentul la presiuni înalte poate intensifica transferul de masă în, din sau pe filmul folosit ca ambalaj (Guillard *et al.*, 2010). Din furnizate de Tabelul 6.1. se poate observa faptul că grosimea filmelor III și IV scade în urma aplicării tratamentului PATP (probele PTM3 și PTM4), față de grosimea filmului martor (T3, T4) cu 12%, respectiv cu 3%. În cazul probei PTM3 grosimea se modifică datorită destructurărilor de tip delaminări a lanțurilor polimerice, care pot fi observate și în Figura 6.3.A. Ar trebui luat însă în considerație și un posibil transfer

de masă prin migrație de la materialul folosit ca ambalaj (migranți nevolatili: monomeri, aditivi precum stabilizatori sau compuși volatili) către șunca din pulpă de porc (fenomen confirmat de analiza GC-MS). Migrația crește direct proporțional cu creșterea conținutului de grăsime din aliment, deoarece majoritatea componentelor din filmul polimeric sunt lipofile (Martucci *et Ruseckaite*, 2010). În cazul filmelor I, II, și VI grosimea crește în urma aplicării tratamentului PATP (PTM1, PTM2, PTM4) față de filmele martor (T11, T12, T14). Structura complexă a acestor filme poate prezenta rupturi ale straturilor intermediare, așa cum se poate observa în Figura 6.2.A, B, D, ce prezintă secțiunea filmelor vizualizate la SEM.

În timpul procesării PATP au loc numeroase modificări, care pot compromite integritatea structurală a filmelor polimerice de ambalare utilizate (Mensitieri *et al.*, 2013). Sunt necesare mai multe studii pentru a putea determina natura acestor modificări.

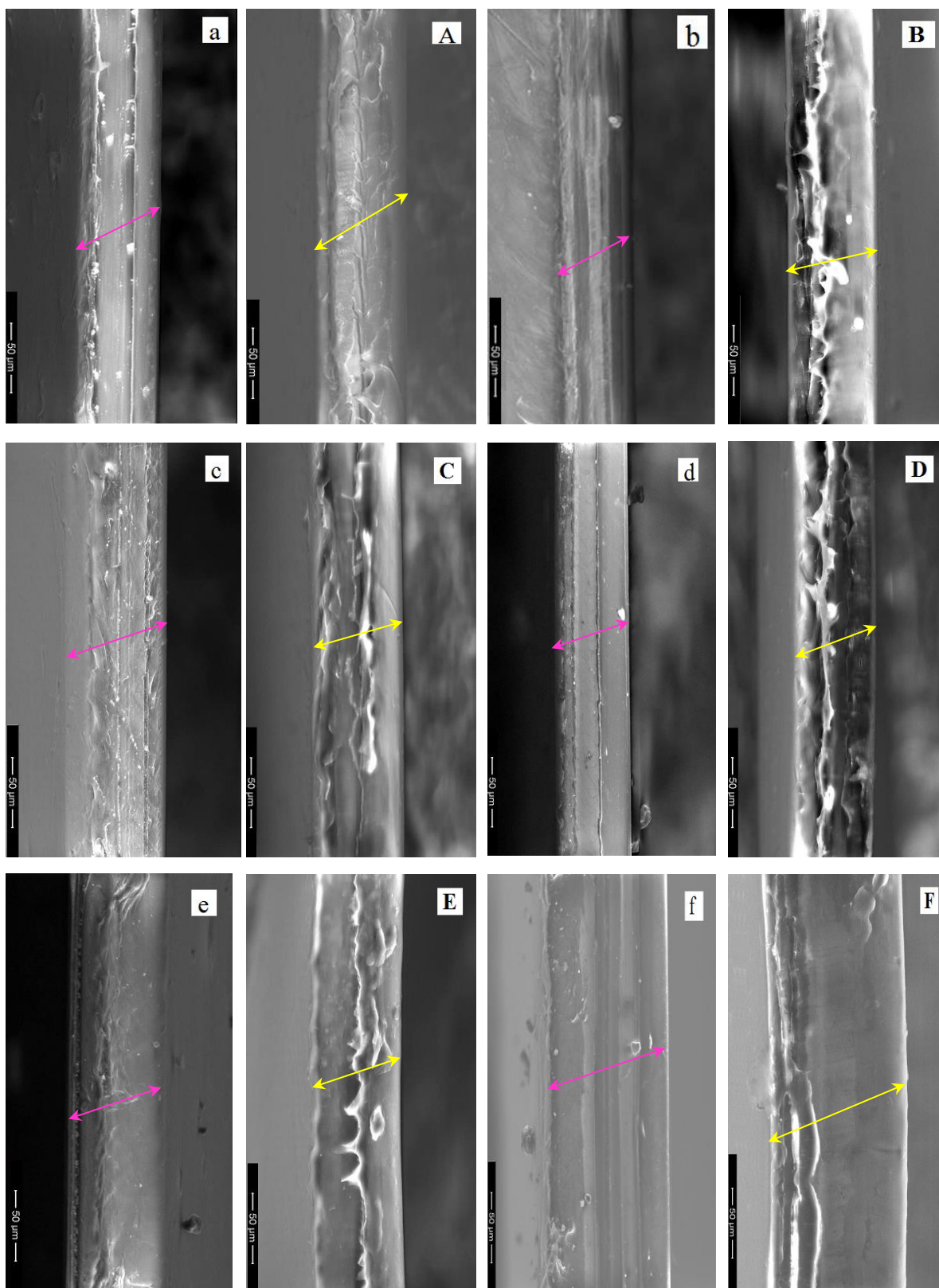
Figura 6.1. prezintă suprafața filmelor multistrat înainte și după tratamentul PATP.





**Figura 6.1.** Suprafața filmelor multistrat observate la SEM: (a) T11; (A) PTM1; (b) T12; (B) PTM2; (c) T13; (C) PTM3; (d) T14; (D) PTM4; (e) T15; (E) PTM5; (f) T16; (F) PTM6.

Toate filmele netratate (martor), notate T11-T16, prezintă o suprafață netedă și omogenă tipic polimerilor (Benavides *et al.*, 2012), cu fibre lungi (polimeri cu lanț lung) în matricea polimerică, indicate în Figura 6.1. a-f cu litere mici. În plus, imaginea *d* ilustrează faptul că filmul T14 este rugos (Figura 6.1.d). Micrografiile filmelor procesate indică faptul că PATP a generat modificări ale structurii filmului inițial, prezentând o suprafață eterogenă, cu modificări ale matricei polimerice a filmelor I (Figura 6.1.A), II (Figura 6.1.B), III (Figura 6.1.C) și IV (Figura 6.1.D) și fibrele nu sunt vizibile. Filmele PTM2 și PTM3 sunt caracterizate printr-o suprafață foarte neomogenă (Figura 6.1.B, C). Filmul PTM4 prezintă o suprafață neuniformă, cu multe zgârieturi (Figura 6.1.D). Pe suprafața filmului PTM5 sunt vizibile câteva fibre polimerice; anumite formațiuni rotunde orientate, de diferite dimensiuni și contur regulat, care diferă de formațiunile ovale neregulate sunt prezente pe filmul T15 (Figura 6.1.e), precum și mai multe zgârieturi (Figura 6.1.E). Filmul multistrat PTM6 prezintă suprafață eterogenă, cu anumite formațiuni rotunde și unele zgârieturi (Figura 6.1.F). În plus, filmul PTM1 prezintă numeroși micropori (Figura 6.1.A, puși în evidență prin încercuire), distribuiți de-a lungul matricei. Micropori similari au fost observați pe întreaga suprafață a filmului PTM3 (Figura 6.1.C) și pe filmul PTM4 (Figura 6.1.D), indicați în grafic prin încercuire. Drept consecință, prezența microporilor poate influența în mod negativ proprietatea de a asigura bariera la gaze (etanșeitatea) cu creșterea permeabilității la vaporii de apă, creșterea barierei la gaz și proprietăți mecanice mai slabe (reduse). Micrografiile secțiunilor filmelor multistrat netratate (indicate de săgețile lila) și ale celor tratate la 600 MPa, 70°C, timp de 10 minute (săgeți galbene) sunt prezentate în Figura 6.2.



*Figura 6.2. Secțiunile transversale ale filmelor polimerice multistrat martor (T11-T16), notate de la a-f și tratate (PTM1-PTM6), notate de la A-F*



*Figura 6.3. Detalii zone de delaminare observate la SEM în secțiunile filmelor multistrat PTM3 (A), PTM6 (B)*

Microstructura a fost studiată calitativ, urmărind clarificarea impactului tratamentului PATP asupra structurii filmelor multistrat. Secțiunile transversale (indicate prin săgeți lila) ale tuturor filmelor netratate au prezentat structuri multistrat, cu o regiune mult mai compactă la interfața film-aer. Microstructura secțiunilor transversale ale tuturor filmelor multistrat netratate prezintă straturi individuale, în mod clar vizibile, cu fibre paralele (Figura 6.2. a, b, c, d, e și f). Aceste observații sugerează faptul că straturile individuale ale filmelor multistrat netratate sunt compatibile. Se observă în mod evident din micrografiile tuturor secțiunilor transversale ale filmelor tratate (indicate prin săgeți galbene în Figura 6.2.A, B, C, D, E și F) faptul că procesarea la 600MPa, 70°C, 10 minute induce defecte calitative la nivel structural. Imaginea secțiunii transversale a filmului PTM1 redă faptul că interfața între straturi este clară, fără mărirea distanței dintre straturi. Mai mult decât atât, se poate observa o interfață film-aer clară. Cu toate acestea, microstructura este dominată de modificări ale grosimii stratului și de prezența formațiunilor cu profil oval, bine conturat, apărute probabil în urma unor dislocări (Figura 6.2.A).

Limita de delimitare între straturile filmului PTM2 nu este clară, chiar dacă straturile sunt paralele. Sunt evidente unele zone de dimensiuni reduse de separare între straturi. O interfață clară film-aer poate fi observată în Figura 6.2.B.

Micrografia filmului PTM3 prezintă straturi neclare, cu modificări ale grosimii, mărirea distanței dintre straturi și delaminări ale suprafeței (Figura 6.2. C, Figura 6.3. A). Ca

și în cazul precedent, filmul PTM4 prezintă straturi neregulate și neclare, precum și modificări ale grosimii straturilor (Figura 6.2. D). Pentru ambele filme (PTM5 și PTM6) straturile nu sunt bine definite (Figura 6.2. E și F). În cazul filmului PTM6 nu a putut fi observată o interfață film-aer clară. S-a observat apariția unei distanțe mai mari, reprezentate de cele două zone de delaminare, comparativ cu alte filme testate (Figura 6.3.B). Straturile neclare ale filmelor ar putea genera o permeabilitate mai redusă la vapori și/sau proprietăți mecanice mai slabe, comportament confirmat de analiza rezistenței la rupere.

Deși cauza delaminării filmelor multistrat după procesarea PATP rămâne neînțeleasă, au fost propuse diverse explicații (Bull *et al.*, 2010). Spre exemplu, unii autori susțin faptul că procesarea la presiuni mai mari de 200 MPa produce delaminarea filmelor de ambalare precum: PA/PE, Poliester/nylon/aluminiu/Polipropilenă și Nylon/EVOH//PE (Lambert *et al.* 2000; Goetz *et al.* 2002; Schauwecker *et al.*, 2002). Ei au afirmat faptul că delaminarea s-a datorat diferenței de elasticitate dintre straturi, tipului de adeziv utilizat, prezenței golurilor de aer în materialul folosit la ambalare și compresibilității dintre straturi (Lambert *et al.*, 2000; Goetz *et al.* 2002; Caner *et al.*, 2004). Alți autori sunt de părere că acest defect poate apărea ca urmare a solubilizării gazelor în interiorul foliei în timpul presurizării, acest fapt ducând la eliberarea ulterioară a gazelor în timpul depresurizării (Bull *et al.*, 2010). În timpul presurizării, existența unor goluri de gaz (azot și oxigen), neperceptibile vizual în materialul laminat, modifică faza la starea supercritică și datorită densității sale mari se dizolvă mai rapid în straturile polimerice; după cum este descris în legea lui Henry și în conformitate cu principiul lui Le Chatelier, nivelul presiunii depinde direct proporțional de concentrația gazului dizolvat. La depresurizare, gazele dizolvate sunt eliberate rapid și dilatarea produsă de aceste gaze împinge straturile în exterior, lăsând în urmă o zonă delaminată. Astfel, gradul de solubilizare a acestor gaze în interiorul straturilor foliei poate influența gradul de delaminare (Bull *et al.*, 2010).

## 6.2. Concluzii parțiale

- Din punct de vedere structural, PATP induce modificări ale tuturor celor șase filme polimerice studiate;
- Suprafețele vizualizate la SEM a filmelor martor sunt netede și omogene, cu o structură tipic polimerilor, cu fibre lungi vizibile în matricea polimerică. În plus, se observă o anumită rugozitate a filmului IV;
- Micrografiile suprafețelor filmelor PATP I, II, III și IV prezintă modificări ale matricei polimerice, fibrele nefiind vizibile. Față de filmele martor, suprafața celor tratate este



neomogenă (în principal filmele II și III). Pe suprafața filmului V tratat (PTM5) sunt vizibile câteva fibre polimerice și anumite formațiuni rotunde orientate, cu contur regulat. Pe microstructurile filmelor PATP I, III și IV au fost observați micropori, care ar putea afecta proprietățile de barieră ale acestor filme.

● Tratamentul PATP induce modificări observate la SEM în secțiunea filmelor tratate. Față de filmele netratate, care au prezentat straturi polimerice individuale, compatibile, în mod clar vizibile, cu fibre paralele, straturile filmelor PATP sunt destructurate, neparalele, grosimea filmelor fiind modificată. Filmele PTM3 și PTM6 prezintă cele mai mari modificări, pe ambele fiind observate delaminări ale suprafețelor, iar în secțiunea celui de al doilea goluri de aer pe zone extinse, atât proprietățile de barieră, cât și cele mecanice fiind în mod clar afectate.

● În urma evaluării vizuale a probelor PATP s-a observat șifonarea, îndoirea sau zgârierea provocată de introducerea probelor în cilindrul din teflon în vederea aplicării tratamentului. Pe lângă aceste modificări ce nu puteau fi evitate, având în vedere dimensiunea redusă a acestui cilindru, s-a observat zone de delaminare pe filmele III și VI, zone opace pe filmele III, V, IV și II și deformări datorate golurilor de aer la nivelul filmului VI. Din punct de vedere vizibil, filmul I pare să nu fie modificat în urma tratamentului.

## **Capitolul 7 Evaluarea impactului PATP asupra comportamentului termodinamic al filmelor polimerice multistrat prin analiză termodiferențială**

### **7.1. Rezultate experimentale și discuții**

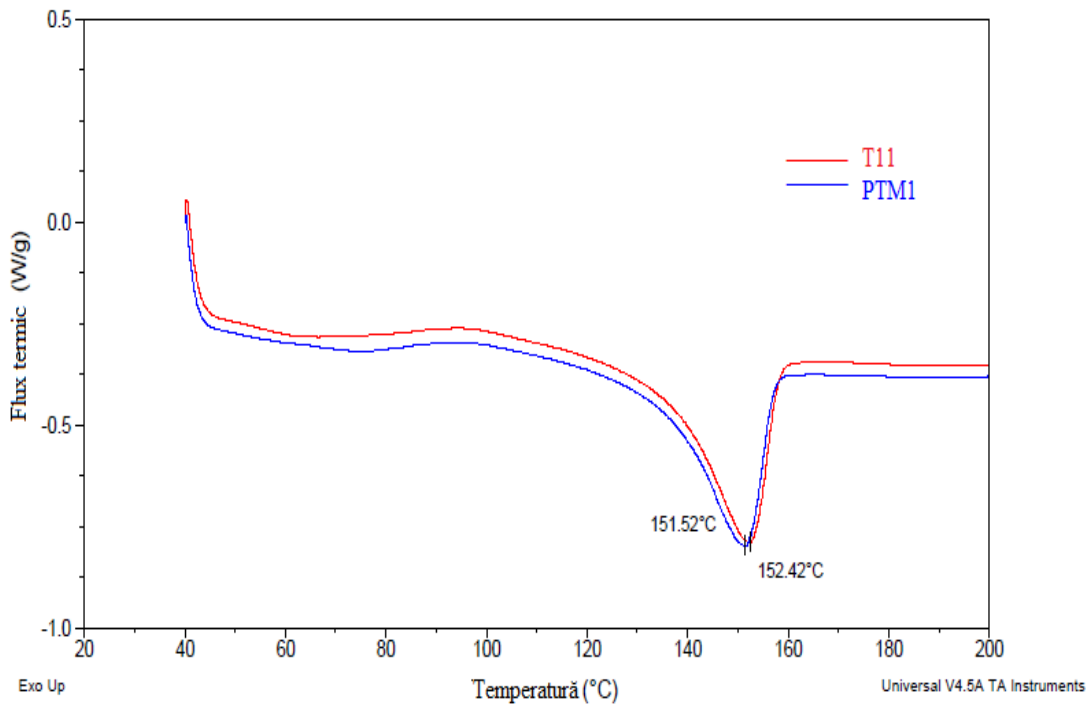
Calorimetria diferențială de baleiaj a fost utilizată pentru a evalua efectul PATP asupra comportamentului termic al materialelor polimerice. Deasemenea, modificările parametrilor termodinamici pot fi atribuite și deteriorării termice care apare în timpul preîncălzirii (Koutchma *et al.*, 2010).

Au fost evidențiate curbele endotermice (topirea), din care s-au determinat temperatura de topire ( $T_m$ ) și entalpia de topire ( $\Delta H_m$ ) pentru fiecare polimer. Termogramele corespunzătoare sunt prezentate în figurile ce urmează.

### 7.1.1. Studiul comportamentului termic al filmului polimeric multistrat I

Filmul polimeric multistrat I are în structura sa polimerii PET, PVdC și PP. Studiul comportamentului termic al acestui film polimeric este prezentat în Figura 7.1.

Figura 7.1. ilustrează curbele endotermice pentru filmul T11 și filmul PTM1.



*Figura 7.1. Curbele DSC endotermice pentru filmul polimeric multistrat I înainte și după procesarea PTM*

Din cele două termograme se observă că nu există diferențe semnificative între comportamentul termic de topire al filmului T11 și PTM1, valoarea parametrului termodinamic  $T_m$  rămânând constantă în urma tratamentului (Figura 7.1.).

Cu toate acestea, prin integrarea curbelor, se obțin date importante privind comportamentul termic al acestui film. Pentru acest film nu au fost detectate evenimente termice asociate tranziției vitroase.

Pe curba DSC corespunzătoare procesului endotermic al filmului T11 prezentată în Figura prin culoarea roșie se observă un eveniment termic reprezentat de semnalul endotermic corespunzător punctului de topire al polimerului PP, la 152,42°C, al cărui punct de topire se încadrează în domeniul 135-156°C.

Curba DSC endotermică a filmului polimeric multistrat PTM1 (procesat la 600 MPa, 70°C, timp de 10 min), reprezentată prin culoare albastră, are aceeași alură cu cea a curbei filmului netratat T11.

**Tabelul 7.1.** Influența tratamentului PATP asupra valorii parametrului  $\Delta H_m$  pentru filmul multistrat I

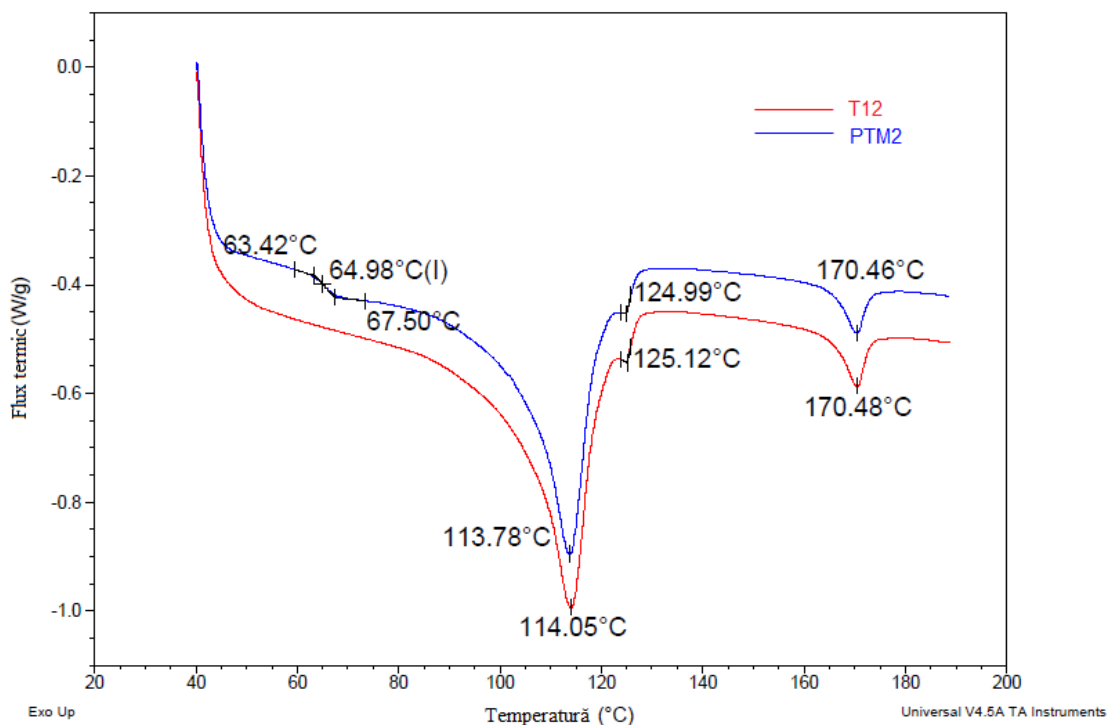
Material polimeric	$\Delta H_m$ (J/g) PP	$\Delta H_m$ (J/g) PET
<b>T11</b>	49,74	n.d.
<b>PTM1</b>	44,33	n.d.

Descreșterea valorii  $\Delta H_m$  a probei PTM1 cu 11% față de proba martor, T11, pentru polimerul PP, ar putea sugera o mică reducere a cristalinității filmului I ([Dhawan et al., 2011](#); [Mokwena, et al., 2010](#)).

### 7.1.2. Studiul comportamentului termic al filmului polimeric multistrat II

Filmul polimeric multistrat II are în structura sa polimerii PA, PE, EVOH și mPE. Studiul comportamentului termic al acestui material polimeric este prezentat în Figura 7.2.

Figura 7.2. ilustrează curbele endotermice pentru filmul polimeric multistrat T12 (neprocesat) și filmul polimeric multistrat PTM2 (procesat la 600 MPa, 70 °C, timp de 10 min).



**Figura 7.2.** Curbele DSC endotermice pentru filmul polimeric multistrat II înainte și după procesarea PATP

Din cele două termograme se observă că nu există diferențe semnificative între comportamentul termic de topire al filmului T12 și PTM2, valoarea parametrului termodinamic  $T_m$  rămânând constantă (Figura 7.2.).

Cu toate acestea, prin integrarea curbelor, s-au obținut date importante privind comportamentul termic al acestui film.

Pe curba DSC endotermică de culoare roșie, pentru filmul II netratat (T12), nu a fost detectat nici un eveniment termic asociat tranziției vitroase. Curba endotermică pentru filmul polimeric multistrat T12 (neprocesat) prezintă trei peak-uri distincte datorate topirii. Peak-ul endotermic major (puternic) și ascuțit, centrat la  $114,05^\circ\text{C}$  poate fi atribuit polimerului PE, a cărui temperatură de topire ( $T_m$ ) se află în domeniul  $105\text{-}115^\circ\text{C}$ . Cel de al doilea peak, mult mai slab, cu o arie mult mai mică, centrat la  $125,12^\circ\text{C}$  crespunzător topirii m-PE, iar cel de-al treilea, cu o concentrație intermediară ca valoare între primele două, la  $170,48^\circ\text{C}$ , indicând temperatura de topire a EVOH, a cărui  $T_m$  se găsește în intervalul  $160\text{-}190^\circ\text{C}$ . Peak-ul slab, centrat la temperatura de  $125,12^\circ\text{C}$  ar putea fi atribuit și cristalizării polimerului de PE (Fuentes-Audén *et al.*, 2007).

Curba DSC endotermică de culoare albastră, a filmului polimeric multistrat PTM2, are aceeași alură cu cea a curbei filmului netratat T12, însă pe aceasta se observă 4 evenimente

termice: o tranziție vitroasă la 64,98°C, trei semnale endoterme, primul la 113,78°C, semnificând punctul de topire PE, al doilea peak, mult mai slab, la 124,99°C, indicând topirea m-PE și unul corespunzător punctului de topire al EVOH (170,46°C).

Tabelul 7.2. arată influența tratamentului PATP asupra valorii paramentului  $\Delta H_m$  a filmului polimeric multistrat II.

**Tabelul. 7.2.** Parametrul  $\Delta H_m$  pentru filmul polimeric multistrat II înainte și după procesarea PATP

Material polimeric	$\Delta H_m$ (J/g) PE	$\Delta H_m$ (J/g) EVOH
<b>T12</b>	35,19	3,26
<b>PTM2</b>	43,38	2,53

Creșterea cu 19% a valorii  $\Delta H_m$  observată pentru PE din filmul PTM2 față de proba T12 confirmă creșterea cristalinității acestui copolimer (Lopez-Rubio *et al.*, 2005; Dhawan *et al.*, 2011; Mensitieri, 2013). Valori mai mari ale entalpiei de topire ar trebui să conducă la valori mai mari ale rezistenței la rupere și ale elongației procentuale (Chiou *et al.*, 2009).

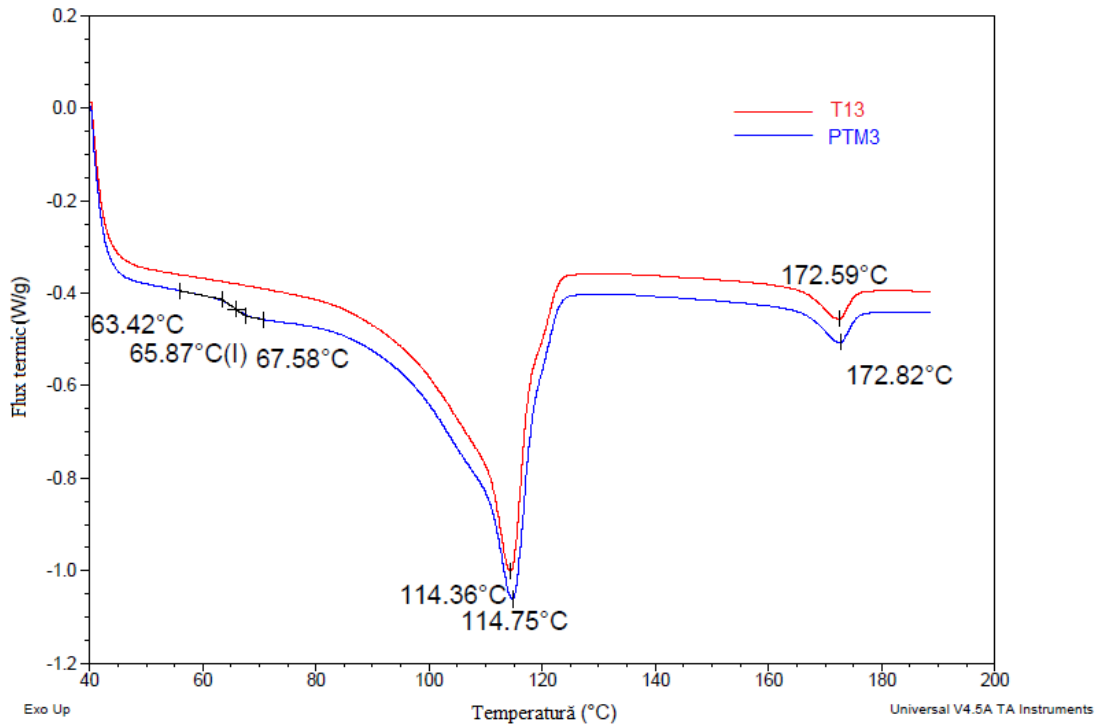
Din datele prezentate în Tabelul 7.2. se observă și o scădere cu 22% a entalpiei de topire ( $\Delta H_m$ ) a polimerului EVOH din structura multistrat a filmului polimeric tratat, PTM2, fapt care sugerează că tratamentul PATP poate induce scăderea cristalinității în filmul polimeric multistrat PTM3. Scăderea cristalinității poate duce la o ordine mai mică între lanțurile polimerice, cu spații goale mai mari în cadrul structurii filmului polimeric (Dhawan *et al.*, 2011).

Rezultatele experimentale obținute sunt în acord cu rezultatele altor echipe de cercetători care susțin că tratamentul PATP produce modificări ale cristalinității filmelor polimerice multistrat (Dhawan *et al.*, 2011; Mokwena, *et al.*, 2010).

Cercetările arată că presiunea înaltă induce rupturi în stratul metalic din materialele polimerice multistrat care conțin polimeri metalizați, magnitudinea acestor schimbări fiind dependentă de condițiile de procesare (Mensitieri *et al.*, 2013).

### 7.1.3. Studiul comportamentului termic al filmului polimeric multistrat III

Filmul polimeric multistrat III are în structura sa polimerii PET, PE, EVOH și mPE. Studiul comportamentului termic al acestui material polimeric este prezentat în Figura 7.3.



**Figura 7.3.** Curbele DSC endotermice pentru filmul polimeric multistrat III înainte și după procesarea PATP

Din cele două termograme se observă că nu există diferențe semnificative între comportamentul termic de topire al filmului T13 și PTM3, valoarea parametrului termodinamic  $T_m$  rămânând practic aceeași (Figura 7.3.).

Cu toate acestea, prin integrarea curbelor, s-au obținut date importante privind comportamentul termic al acestui film.

Pe curba DSC endotermică pentru filmul III netratat (T13), de culoare roșie, nu a fost detectat nici un eveniment termic asociat tranziției vitroase. Curba endotermică pentru filmul polimeric multistrat T13 (neprocesat) prezintă două peak-uri distincte datorate topirii. Peak-ul endotermic major (puternic) și ascuțit, centrat la  $114,36^{\circ}\text{C}$  poate fi atribuit polimerului PE de joasă densitate, a cărui temperatură de topire ( $T_m$ ) se află în domeniul  $105\text{-}115^{\circ}\text{C}$ . Cel de al doilea peak, mai slab, cu o arie mult mai mică, centrat la  $172,59^{\circ}\text{C}$  poate fi atribuit copolimerului cu o concentrație mai redusă în materialul III, EVOH, a cărui  $T_m$  se găsește în intervalul  $160\text{-}190^{\circ}\text{C}$  (Figura 7.3.).

Curba DSC endotermică a filmului polimeric multistrat PTM3 (procesat la 600 MPa,  $70^{\circ}\text{C}$ , timp de 10 min), de culoare albastră, are aceeași alură cu cea a curbei filmului netratat T13, însă pe aceasta se observă 5 evenimente termice: o tranziție vitroasă la  $65,87^{\circ}\text{C}$ , urmată de o inflexiune la  $103,15^{\circ}\text{C}$ , corespunzătoare transformării unuia dintre copolimerii de PE, un semnal endoterm la  $114,75^{\circ}\text{C}$ , semnificând punctul de topire al altui copolimer de PE, o

inflexiune la 121,01°C, corespunzătoare unei transformări ale PE și un peak la 172,82°C, reprezentând punctul de topire al EVOH.

Transformările observate în cazul copolimerului PE, reprezentate de cele două puncte de inflexiune în Figura 7.3. pot sugera că în lanțul polimeric PE ar putea avea loc orientări și restructurări moleculare. Este cunoscut faptul că gradul de cristalinitate influențează proporțional proprietățile de barieră ale polimerilor semicristalini (Peychès-Bach *et al.*, 2009).

**Tabelul 7.3.** Parametrii  $\Delta H_m$  pentru materialul multistrat III înainte și după procesarea PTM

Material polimeric	$\Delta H_m$ (J/g) PE	$\Delta H_m$ (J/g) EVOH
T13	59,75	2,47
PTM3	54,30	2,71

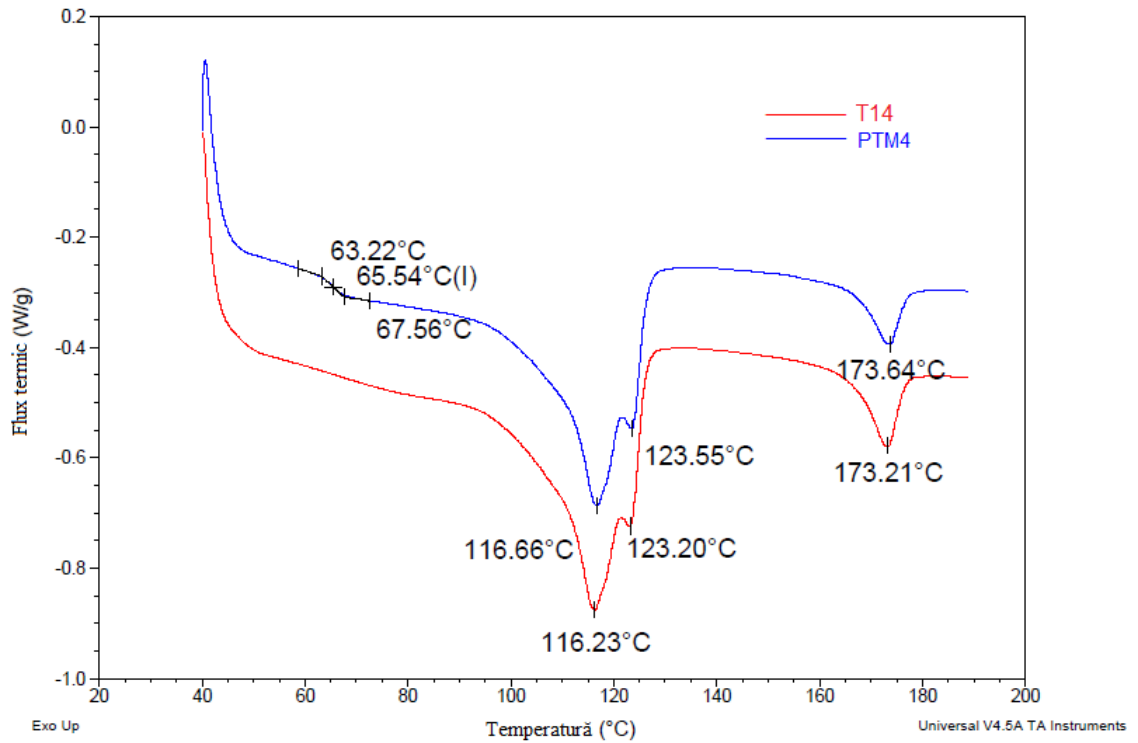
Descrescerea valorii  $\Delta H_m$  observată pentru polimerul PE din filmul PTM3 ar putea sugera o mică reducere a cristalinității acestui copolimer (Dhawan *et al.*, 2011; Mokwena, *et al.*, 2010). Din datele prezentate în Tabelul 7.3. se observă o creștere a entalpiei de topire ( $\Delta H_m$ ) a polimerului EVOH din structura multistrat a filmului tratat PTM3, de la 2,47 J/g la 2,71 J/g, fapt care sugerează că tratamentul PATP poate induce creșterea cristalinității în materialul polimeric multistrat PTM3. Rezultatele experimentale obținute sunt în acord cu rezultatele altor echipe de cercetători care susțin că tratamentul PATP induce creșterea cristalinității în materialele polimerice multistrat (Lopez-Rubio *et al.*, 2005; Dhawan *et al.*, 2011; Mensitieri, 2013). Valori mai mari ale entalpiei de topire ar trebui să conducă la valori mai mari ale rezistenței la rupere și ale elongației procentuale (Chiou *et al.*, 2009).

Absența diferențelor semnificative între proprietățile termice ale filmului multistrat T13 și ale filmului multistrat PTM3 nu garantează absența unor modificări în matricea polimerică (Chytiri *et al.*, 2006).

#### 7.1.4. Studiul comportamentului termodinamic al filmului polimeric IV

Filmul polimeric multistrat IV are în structura sa polimerii PAO, PE, EVOH și PE. Studiul comportamentului termic al acestui material polimeric este prezentat în Figura 7.4.

Figura 7.4. ilustrează curbele endotermice pentru filmul polimeric multistrat T14 (neprocesat) și filmul polimeric multistrat PTM4 tratat PATP.



**Figura 7.4.** Curbele endotermice pentru filmul polimeric multistrat T14 (martor) și filmul polimeric multistrat PTM4 (tratat PATP)

Din cele două termograme se observă că nu există diferențe semnificative între comportamentul termic de topire al filmului T14 și PTM4, valoarea parametrului termodinamic  $T_m$  rămânând constantă (Figura 7.4.). Comportamentul termic al filmului IV este similar filmului II, aceste două filme având aceeași grosime ( $60\mu\text{m}$ ) și structură polimerică aproape identică, filmul II având în loc PE, copolimer m-PE.

Pe curba DSC endotermică de culoare roșie, pentru filmul IV netratat (T14), spre deosebire de filmul II, a fost identificat un eveniment termic asociat tranziției vitroase, la temperatura de  $66,03^\circ\text{C}$ . Același  $T_g$  poate fi observat și pe curba endotermică a filmului tratat (PTM4), valoarea acestuia fiind foarte apropiată cu cea a  $T_g$  pentru proba martor, respectiv  $65,54^\circ\text{C}$ . Curba endotermică pentru filmul polimeric multistrat T14 (neprocesat) prezintă trei peak-uri distincte datorate topirii. Peak-ul endotermic major (puternic) și ascuțit, centrat la  $116,23^\circ\text{C}$  poate fi atribuit polimerului PE. Cel de al doilea peak, mult mai slab, cu o arie mult mai mică, centrat la  $123,2^\circ\text{C}$  poate corespunde topirii PE, însă ar putea fi atribuit și cristalizării acestui polimer. Cel de-al treilea, la  $173,21^\circ\text{C}$ , indică temperatura de topire a EVOH.

Curba DSC endotermică de culoare albastră, a filmului polimeric multistrat PTM4, are aceeași alură cu cea a curbei filmului netratat T14, însă pe aceasta se observă 4 evenimente



termice: o tranziție vitroasă, urmată de trei semnale endoterme: primul și al doilea indicând punctele de topire ale compolimerilor de PE componenți (116,66°C și 123,55°C) și al treilea corespunzător punctului de topire al EVOH (173,64°C).

Tabelul 7.4. prezintă influența tratamentului PATP asupra valorii paramentului  $\Delta H_m$  a filmului polimeric multistrat IV.

**Tabelul. 7.4.** Parametrul  $\Delta H_m$  pentru filmul polimeric multistrat IV înainte și după procesarea PATP

Material polimeric	$\Delta H_m$ (J/g) PE	$\Delta H_m$ (J/g) EVOH
<b>T14</b>	32,92	5,82
<b>PTM4</b>	30,31	4,34

Prin integrare, s-a obținut valoarea parametrului  $\Delta H_m$  pentru polimerii identificați pe curba endotermică. Valoarea lui  $\Delta H_m$  pentru PE prezintă o ușoară scădere, de 8 % în proba tratată PATP, față de proba martor. Această reducere a entalpiei de topire ar putea fi explicată printr-o descreștere minoră a cristalinității PE componente.

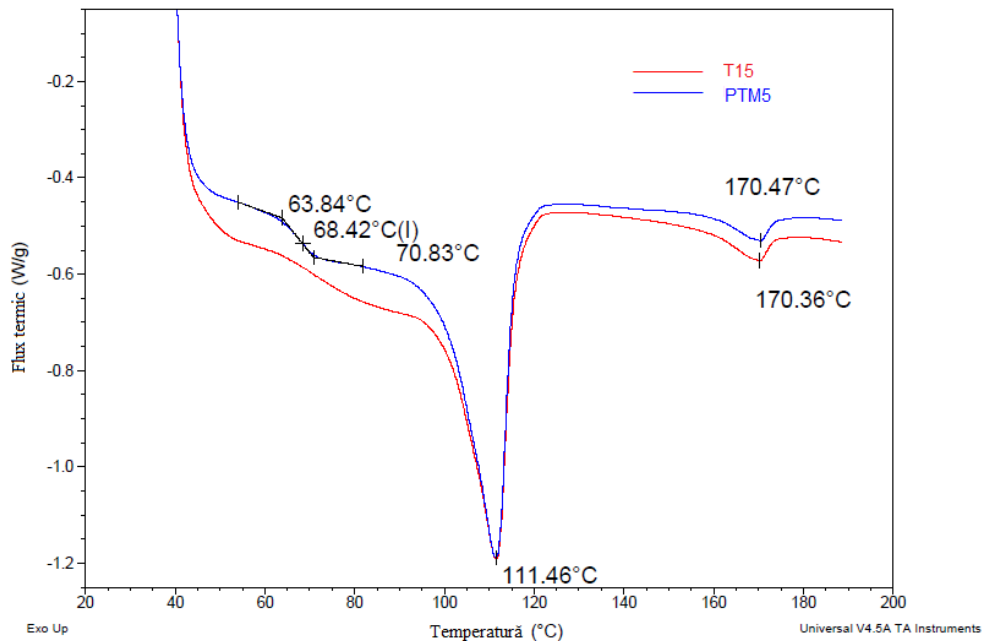
Din datele prezentate în Tabelul 7.4. se observă o scădere cu 25% a entalpiei de topire ( $\Delta H_m$ ) a polimerului EVOH din structura multistrat a filmului polimeric tratat, PTM4, fapt care sugerează că tratamentul PATP poate induce scăderea cristalinității în filmul polimeric multistrat PTM4. Același comportament al copolimerului EVOH a fost observat și în cazul probei PTM2. Tratamentul PATP scade vertiginos cristalinitatea copolimerului EVOH din structura filmului polimeric multistrat IV și ar putea micșora semnificativ proprietățile de barieră ale acestui material, contrar unor cercetări anterioare ([Mensitieri et al., 2013](#)).

Prin scăderea parametrului  $\Delta H_m$  a polimerilor componenți, filmul polimeric multistrat PTM4 poate deveni mai ușor permeabil la vapori de apă ([Lopez-Rubio et al., 2005](#); [Mokwena et al., 2010](#)).

### 7.1.5. Studiul comportamentului termic al filmului polimeric multistrat V

Filmul polimeric multistrat V are structura PA/EVOH/PA/PE. Studiul comportamentului termic al acestui material polimeric este prezentat în Figura 7.5.

Figura 7.5. ilustrează curbele endoterme pentru filmul polimeric multistrat T15 (neprocesat) și filmul polimeric multistrat PTM5 tratat PATP.



**Figura 7.5.** Curbele DSC endotermice pentru filmul polimeric multistrat V înainte și după procesarea PTM

Din cele două termograme se observă că nu există diferențe semnificative între comportamentul termic de topire al filmului T15 și PTM5, valoarea parametrului termodinamic  $T_m$  rămânând constantă (Figura 7.5.). Comportamentul termic al filmului V este similar filmului VI, aceste două filme diferind doar prin grosime (70 $\mu$ m, respectiv 150 $\mu$ m), structura polimerică fiind identică.

Pe curba DSC endotermică, de culoare roșie, pentru filmul V netratat (T15), spre deosebire de filmul VI netratat, a fost identificat un eveniment termic asociat tranziției vitroase, la temperatura de 70,29°C. Același  $T_g$  poate fi observat și pe curba endotermică a filmului tratat (PTM5), valoarea acestuia fiind foarte apropiată cu cea a  $T_g$  pentru proba martor, respectiv 68,33°C. Ambele curbe endotermice ale probelor de film polimeric multistrat V (T15 și PTM5) prezintă două peak-uri distincte datorate topirii. Peak-ul endotermic major (puternic) și ascuțit, centrat la 111,46°C are aceeași valoare atât pentru proba martor (T15), cât și pentru cea tratată PATP (PTM5). Această valoare poate fi atribuită punctului de topire al PE. Cel de al doilea peak, mult mai slab, cu o arie mult mai redusă, centrat la 170,36°C în cazul probei T15 și la 170,47°C pentru proba PTM5, indică temperatura de topire a EVOH.

Tabelul 7.5. prezintă influența tratamentului PATP asupra valorii parametrului  $\Delta H_m$  a filmului polimeric multistrat V.

**Tabelul 7.5.** Parametrul  $\Delta H_m$  pentru filmul polimeric multistrat V înainte și după procesarea PATP

Material polimeric	$\Delta H_m$ (J/g) PE	$\Delta H_m$ (J/g) EVOH
<b>T15</b>	33,02	2,75
<b>PTM5</b>	44,97	2,49

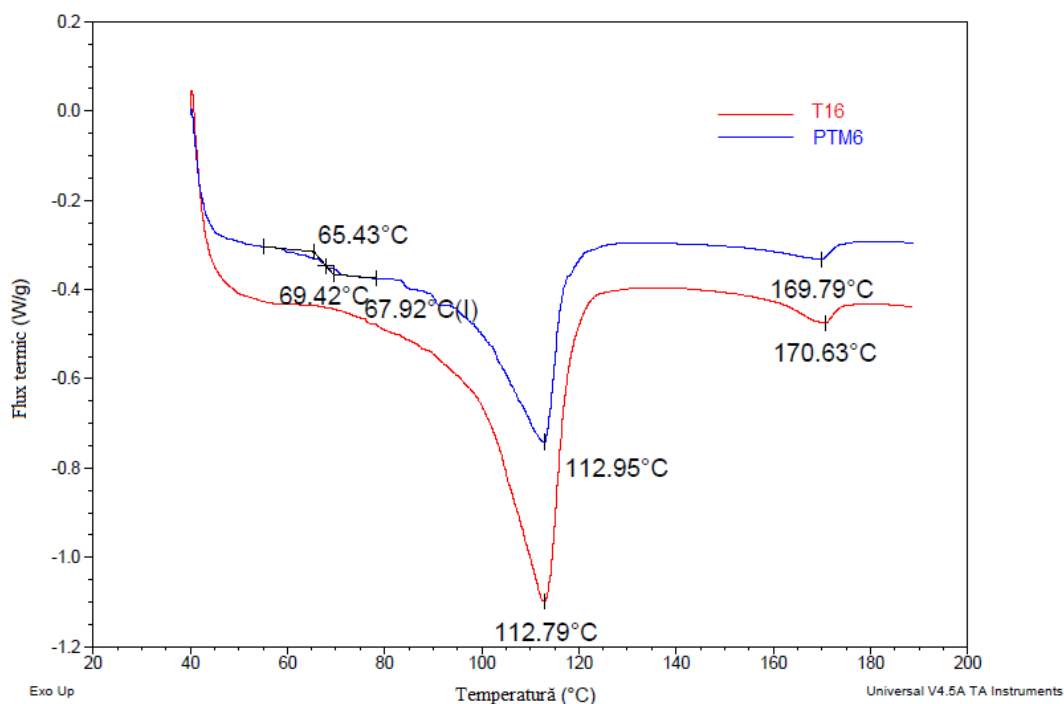
Prin integrare, s-a obținut valoarea parametrului  $\Delta H_m$  pentru polimerii identificați pe curba endotermică. Valoarea lui  $\Delta H_m$  pentru PE crește cu 27% în proba PTM5, față de proba martor. Această creștere a entalpiei de topire ar putea fi explicată printr-o creștere a cristalinității PE componente, care induce creșterea cristalinității filmului polimeric PTM5. Valori mai mari ale entalpiei de topire ar trebui să conducă la valori mai mari pentru rezistența la rupere și elongația procentuală (Chiou *et al.*, 2009).

Din datele prezentate în Tabelul 7.5. se observă o ușoară scădere, cu 9% a entalpiei de topire ( $\Delta H_m$ ) a polimerului EVOH din structura multistrat a filmului polimeric tratat, PTM5.

### 7.1.6. Studiul comportamentului termic al filmului polimeric multistrat VI

Filmul polimeric multistrat VI are structura PA/EVOH/PA/PE. Studiul comportamentului termic al acestui material polimeric este prezentat în Figura 7.6.

Figura 7.6. ilustrează curbele endotermice pentru filmul polimeric multistrat T16 (neprocesat) și filmul polimeric multistrat PTM6 tratat PATP.



**Figura 7.6.** Curbele DSC endotermice pentru filmul polimeric multistrat VI înainte și după procesarea PTM

Din cele două termograme se observă că nu există diferențe semnificative între comportamentul termic de topire al filmului T16 și PTM6, valoarea parametrului termodinamic  $T_m$  rămânând constantă (Figura 7.6.).

Față de filmul V, pe curba endotermică, de culoare roșie, a filmului VI netratat (T16), nu a fost identificat nici un eveniment termic asociat tranziției vitroase, deși aceste două filme (V și VI) diferă doar prin grosime. Acest lucru dovedește faptul că proporția fiecărui polimer component poate duce la modificări ale comportamentului termic a filmului polimeric multistrat. Un  $T_g$  a putut fi identificat pe curba endotermică a filmului tratat (PTM6), valoarea acestuia fiind de 69,42°C. Ambele curbe endotermice ale probelor de film polimeric multistrat VI (T16 și PTM6) prezintă, la fel ca și filmul V, două peak-uri distincte datorate topirii. Pentru proba T16 peak-ul endotermic major (puternic) și ascuțit, centrat la 112,79°C, care își modifică forma pentru PE din proba tratată (PTM6), acest lucru evidențiind transformări induse de PATP. Cu toate acestea, valoarea  $T_m$  pentru PE din PTM6 este foarte apropiată cu cea probei martor, 112,95°C. Cel de al doilea peak, mult mai slab, cu o arie mult mai redusă, corespunzător punctului de topire al EVOH, este centrat la 170,63°C în cazul probei T16 și la 169,79°C pentru proba PTM6.

Tabelul 7.6. prezintă influența tratamentului PATP asupra valorii parametrului  $\Delta H_m$  a filmului polimeric multistrat VI.

**Tabelul 7.6.** Parametrul  $\Delta H_m$  pentru filmul polimeric multistrat VI înainte și după procesarea PATP

Material polimeric	$\Delta H_m$ (J/g) PE	$\Delta H_m$ (J/g) EVOH
<b>T16</b>	69,32	2,94
<b>PTM6</b>	35,31	2,61

Prin analiza valorilor  $\Delta H_m$  furnizate de Tabelul 7.6. se poate observa influența deosebit de importantă adusă de tratamentul PATP asupra proprietăților termice ale filmului polimeric multistrat VI. Astfel, scăderea valorii acestui parametru cu 49% față de martor, pentru PE din proba PTM6 indică o reducere foarte mare a cristalinității, acest lucru determinând reducerea rezistenței la rupere a filmului VI în urma tratamentului. Un rol important asupra reducerii cristalinității probei PTM6 îl prezintă și ușoara reducere (11% față de T16) înregistrată pentru  $\Delta H_m$  a componentei EVOH.

În cadrul transformărilor termice observate pentru cele șase filme polimerice multistrat studiate s-a identificat influența tratamentului PATP asupra parametrului  $T_g$ , în funcție de tipul filmului analizat.

Tabelul prezintă influența tratamentului PATP asupra valorii parametrului  $T_g$  a filmelor analizate.

**Tabelul 7.7.** Influența tratamentului PATP asupra valorii Tg a filmelor analizate

Film	Tg film netratat T1, °C	Tg film tratat PTM, °C
<b>I</b>	-	-
<b>II</b>	-	64.98
<b>III</b>	-	65.91
<b>IV</b>	66.03	65.54
<b>V</b>	70.29	68.33
<b>VI</b>	-	67.92

Pentru materialele IV și V, probele PTM4 și PTM5 prezintă mică descreștere a temperaturii de tranziție vitrosă Tg, ceea ce ar putea sugera următoarele:

- \* mărirea volumului lanțurilor polimerice;
- \* creșterea lungimii lanțurilor;
- \* deplasarea lanțurilor polimerice, cu creșterea distanței dintre acestea, posibil datorată absorbției de apă (date confirmate și de măsurarea grosimii la SEM);
- \* creșterea mobilității moleculelor;
- \* substituirea unor grupări în lanțurile polimerice (Jadhav, 2009).

## 7.2. Concluzii parțiale

● Prin analiza DSC în domeniul de temperatură 40-200°C s-a constatat faptul că tratamentul PATP induce modificări reduse asupra proprietăților termice ale celor șase filme polimerice multistrat analizate;

● Între termograma filmelor martor și a celor tratate nu au fost observate diferențe semnificative, decât reduse modificări în sensul aplătizării evoluției evenimentelor termice corespunzătoare filmelor polimerice tratate la presiuni înalte;

● Pe termograme au fost evidențiate evenimente termice asociate topirii polimerilor constituenți ai filmelor polimerice. Prin integrarea curbelor endoterme s-a identificat punctul de tranziție vitrosă pentru cinci din cele șase filme polimerice studiate.

● Valoarea parametrului Tg confirmă modificarea cristalinității filmelor PATP. Reducerea parametrului Tg a filmului V tratat poate fi corelată cu modificările structurale observate la SEM. Tratamentul PATP nu induce cristalinitate în cazul filmului I, observație confirmată prin neapariția punctului de tranziție vitrosă;

● Proprietățile termice ale filmelor I și III sunt cel mai puțin afectate în urma tratamentului PATP;

● Modificarea entalpiei de topire a unuia dintre polimerii componenți induce variații ale cristalinității filmului polimeric multistrat. Astfel, vizibila scădere a valorii acestui parametru, în cazul componentelor filmelor VI și IV, poate reflecta reducerea proprietăților de barieră și a celor mecanice, datorită reducerii cristalinității. În mod similar, o creștere a acestui parametru, cazul filmelor II și V, duce la creșterea cristalinității, care este în strânsă corelație cu proprietățile de barieră și cu cele mecanice;

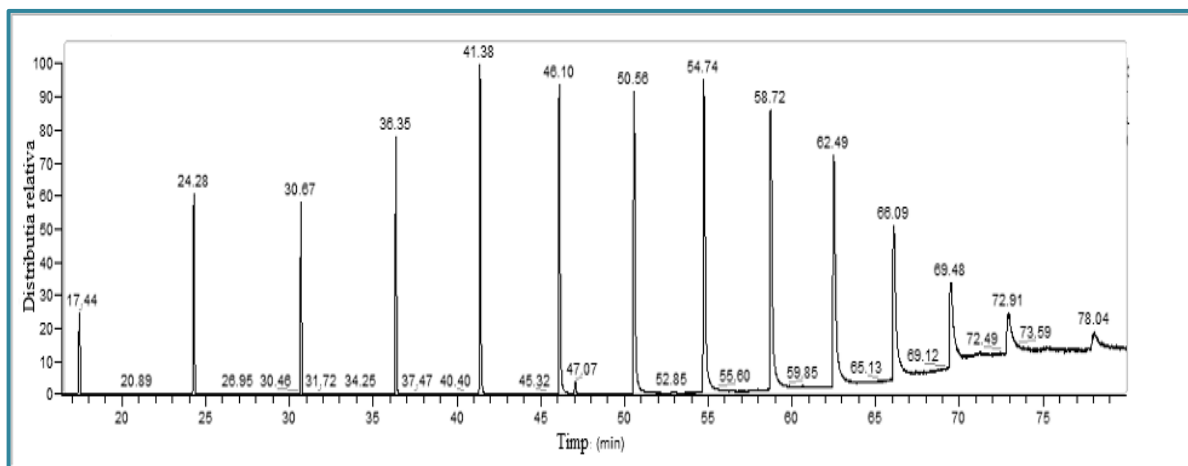
● Absența diferențelor semnificative între proprietățile termice ale filmelor multistrat martor și cele tratate nu garantează absența unor modificări în matricea polimerică, aspect confirmat de analiza SEM.

## Capitolul 8. Analiza GC-MS

### 8.1. Rezultate experimentale și discuții

Analiza GC-MS s-a realizat în scopul determinării profilului compușilor volatili ai probelor analizate. S-a urmărit influența PATP asupra formării principalelor clase de compuși volatili, a unor compuși cu potențial toxic, precum și identificarea unor potențiali markeri ai tratamentului PATP. Au fost stabiliți compușii susceptibili de a fi transferați prin efect de scalping și migrare în cadrul sistemului film polimeric-șuncă din pulpă de porc.

Pentru a identifica cu precizie compușii, s-au folosit indicii lor de retenție liniară Kovats (IRL). Pentru a calcula indicii de retenție liniară, s-a preparat o soluție de amestec de alcani, variind de la octan ( $C_8H_{18}$ ) până la octatriacontan ( $C_{38}H_{78}$ ), dizolvați în diclorometan ( $CH_2Cl_2$ ). S-au injectat 10  $\mu$ L din această soluție, în scopul determinării timpului de retenție al fiecărui alcan (Figura 8.1.).



**Figura 8.1.** Cromatograma GC-MS corespunzătoare soluției standard de amestec de alcani

Pe baza timpilor de retenție determinați au fost calculați IRL cu formula lui Kovats, conform relației:

$$I = \left[ \frac{t_r(C_{interes}) - t_r(n)}{t_r(N) - t_r(n)} \right] * (100 * z) + (100 * n)$$

Unde:

I - indicele de retenție al compusului de interes;

n - numărul de atomi de carbon al alcanului cu lanț mai scurt;

N - numărul de atomi de carbon al alcanului cu lanț mai lung;

Z - diferența dintre numărul de atomi de carbon dintre alcanul cu lanț mai scurt și al alcanului cu lanț mai lung;

$t_r$  - timpul de retenție.

Analiza GC-MS a fost utilizată pentru identificarea compușilor volatili din cele 66 de probe, realizate în duplicat. Pentru cromatogramele înregistrate la GC-MS s-a realizat integrarea tuturor picurilor, suma ariilor reprezentând 100%. Pe baza ariilor determinate prin integrare s-a stabilit procentul cu care contribuie fiecare compus identificat. În continuare, sunt prezentate rezultatele centralizate pentru fiecare tip de material polimeric folosit la ambalarea semiconservei din pulpă de porc.

În cadrul analizei GC-MS au fost identificați cu ajutorul bibliotecilor de spectre și caracterizați 450 de compuși chimici aparținând diferitelor clase, componenți ai profilurilor celor 66 de probe studiate.

### 8.1.1. Influența tratamentului asupra profilului compușilor volatili al filmelor polimerice analizate

S-au aplicat trei tratamente:

- termic, la 70°C, 10 minute;
- HPP, la 600 MPa, 20°C, 10 minute;
- PATP, la 600 MPa, 70°C, 10 minute.

Toate probele de film polimeric au fost analizate GC-MS la temperatura de termostatare de 45°C.

În Tabelul 8.12. este prezentat numărul compușilor volatili identificați în fiecare probă de film polimeric tratat.

**Tabelul 8.12.** Influența tratamentului aplicat asupra numărului compușilor chimici identificați pentru filmele polimerice analizate

Film polimeric analizat	Tratament			
	T1	TM	PM	PTM
I	36	34	31	33
II	31	30	41	29
III	33	24	32	27
IV	36	27	30	n.d.
V	42	42	41	36
VI	45	38	40	33

Numărul compușilor identificați fiind foarte mare (Tabelul 8.12.), s-a decis prezentarea compușilor reprezentativi, în funcție de concentrație. Următoarele tabele (Tabelul 8.13. – Tabelul 8.15.) centralizează compușii chimici principali identificați în fiecare probă de film polimeric, tratată în diferite condiții de presiune și temperatură.

**Tabelul 8.13.** Concentrația(%) principalilor compuși chimici identificați pentru filmele polimerice tratate la 70°C, 10 minute

Clasa de compuși	Formula	Denumirea compusului	Indice RL	Concentrația (%)	Proba
Esteri	C8H20O7P2	Tetraetil esterul acidului difosforic	1957,63	21,35	TM1
Compuși heterociclici	C9H7NO2S	6,7-dihidro[1,4]dioxino[2,3-f]benzotiazol	1752,38	19,40	TM2
Compuși cu funcțiune mixtă	C16H12CINO	3-(p-Clorofenil)-2-metil-1-(2H)-isochinolona	1964,83	30,04	TM3
Compuși heterociclici	C9H18O4S	(2S,3R,4S)-3,4-dihidroxi-2[(R)-4-hidroxi-1-metoxibutil]tiolan	3600,00	23,48	TM3
Compuși heterociclici	C11H8CINO3S	5-cloro-2-nitro-3-(p-metilfenil)tiofen	1838,89	30,60	TM4
Compuși heterociclici	C11H8CINO3S	5-cloro-2-nitro-3-(p-metilfenil)tiofen	1838,89	33,61	TM5
Alcani	C19H40	n-Nonadecan	1480,19	31,28	TM6



În urma tratamentului termic aplicat (Tabelul 8.13.) au fost identificate diferite clase de compuși, dintre, prezenți în concentrație mai mare: compuși heterociclici (TM2, TM3, TM5), alcani (TM6), compuși cu funcțiune mixtă (TM3), esteri (TM1). Dintre aceștia, prezent în concentrație de 30,04% în filmul TM3, 3-(p-clorofenil)-2-metil-1-(2H)-isochinolonă, un compus cu funcțiune mixtă ar putea avea efect mutagen, fiind derivat al chinolinei (Tabelul 3.2.).

**Tabelul 8.14.** Concentrația(%) principalilor compuși chimici identificați pentru filmele polimerice tratate la 600 MPa, 20°C, timp de 10 minute

Clasa de compuși	Formula	Denumirea compusului	Indice RL	Concentrația (%)	Proba
<b>Esteri</b>	C8H20O7P2	Tetraetil esterul acidului difosforic	1957,63	77,32	PM1
<b>Compuși heterociclici</b>	C9H18O4S	(2S,3R,4S)-3,4-dihidroxi-2[(R)-4-hidroxi-1-metoxibutil]tiolan	3600,00	25,28	PM2
<b>Eteri</b>	C20H38O10	(2S,2S')-2,2'-Bis[1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecan]	2906,52	13,47	PM3
<b>Alcooli</b>	C17H36O	2-metil 1-hexadecanol	2285,00	13,45	PM3
<b>Compuși heterociclici</b>	C20H36O2	2-(12-pentadeciniloxi)tetrahidro-2H-piran	2873,47	21,74	PM4
<b>Compuși heterociclici</b>	C11H8ClNO3S	5-Cloro-2-nitro-3-(p-metilfenil)tiofen	1838,89	17,40	PM4
<b>Compuși heterociclici</b>	C5H10O2	Tetrahidro-2-hidroxi-2H-piran	2871,43	32,40	PM5
<b>Alcani</b>	C16H34	Hexadecan	1424,06	27,04	PM6
<b>Alcani</b>	C14H30	n-Tetradecan	1415,57	19,05	PM6

Tetraetil esterul acidului difosforic se face remarcant în toate probele de film polimeric I tratat, în concentrație de 77,32% în proba PM1, putând fi considerat specific filmului I. În mod similar, tetrahidro-2-hidro-2H-piran, compusul specific filmului I, se găsește într-o concentrație mare (32,40%) în proba PM5, cu 40% mai mult decât în proba PTM5. În profilul volatil al probelor tratate HPP, pe lângă esteri, compuși heterociclici și alcani, se observă (Figura 8.14.) formarea unei cantități de 13.47% de eteri, în proba PM3.

**Tabelul 8.15.** Concentrația(%) principalilor compuși chimici identificați pentru filmele polimerice tratate la 600MPa, 70°C, timp de 10 minute

Clasa de compuși	Formula	Denumirea compusului	Indice RL	Concentrația (%)	Proba
<b>Esteri</b>	C8H20O7P2	Tetraetil esterul acidului difosforic	1957,63	33,18	PTM1
<b>Arene</b>	C14H22O	7á-acetil-4áá-metil-1 áá-decahidrociclopropana[d] naftalen	2955,43	11,92	PTM1
<b>Esteri</b>	C14H28O2	Metil 10-metil-dodecanoat	5721,57	12,60	PTM2
<b>Compuși heterociclici</b>	C9H13NO4	(+)-Etil 1,4,5,6-tetrahidro-5-hidroxi-5-metil-6-oxo-2-piridincarboxilat	3601,87	26,68	PTM3

<b>Compuși heterociclici</b>	C5H10O2	Tetrahidro-2-hidroxi-2H-piran	2871,43	26,61	PTM5
<b>Alcani</b>	C16H34	Hexadecan	1424,06	27,20	PTM6
<b>Compuși heterociclici</b>	C5H10O2	Tetrahidro-2-hidroxi-2H-piran	2871,43	18,35	PTM6
<b>Alcani</b>	C14H30	n-Tetradecan	1415,57	18,14	PTM6

Tratamentul PATP induce formarea în concentrație mai mare a arenelor (11,92%), în proba PTM1. Odată cu creșterea severității tratamentului, se observă o scădere a concentrației compușilor volatili din filmele PATP, cel mai probabil datorită descompunerilor induse de tratament.

Indicii de retenție liniară (IRL) pentru fiecare timp de retenție (TR) au fost calculați cu formula indicelui de retenție liniară a lui Kovats, descrisă la Capitolul 8.1.

### 8.1.1.1. Caracterizarea unor compuși chimici identificați

#### Compuși chimici specifici unora dintre filmele polimerice

Conform datelor prezentate în tabelele 8.13.-8.15., au fost identificați compuși specifici filmelor polimerice I și V. Astfel, compusul specific filmului I este tetraetil esterul acidului difosforic (TEP), care a fost prezent în profilul volatil al tuturor probelor de film I. Timpul de retenție al acestui ester este 15,61, prezentat în cromatogramele totale ale probelor de film I (Figura 8.16). Pentru filmul II s-a identificat drept compus specific tetrahidro-2-hidroxi-2H-piranul, un compus heterociclic prezent în toate probele de film V în concentrație mare. În cromatograma prezentată în Figura 8.17. poate fi observat peak-ul evident al acestui compus cu timpul de retenție de 21,9.

INFLUENȚA TEHNICILOR DE PROCESARE LA PRESIUNI ÎNALTE ASUPRA SISTEMULUI AMBALAJ-PRODUS ALIMENTAR

November 29, 2013

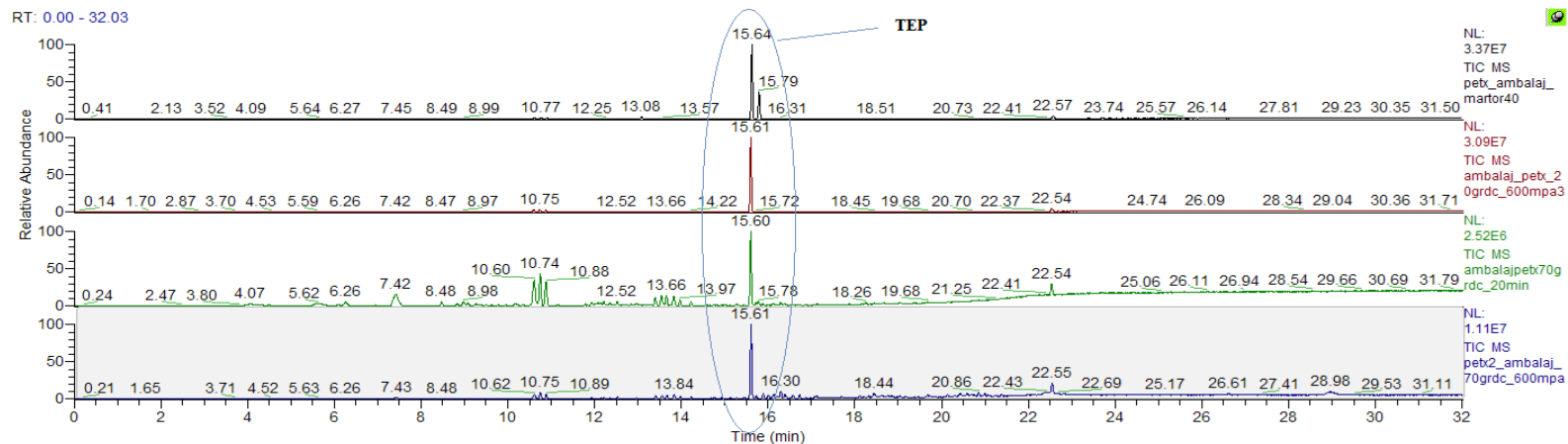


Figura 8.16. Cromatogramele totale specifice probelor T11, PM1, TM1 și PTM1, cu identificarea compusului specific filmului I

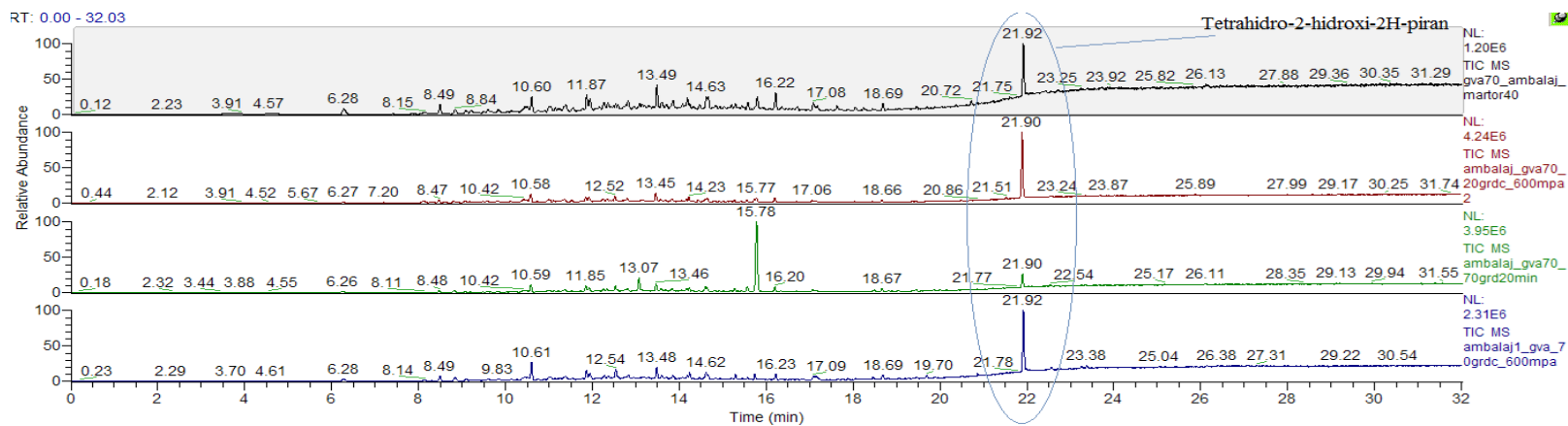
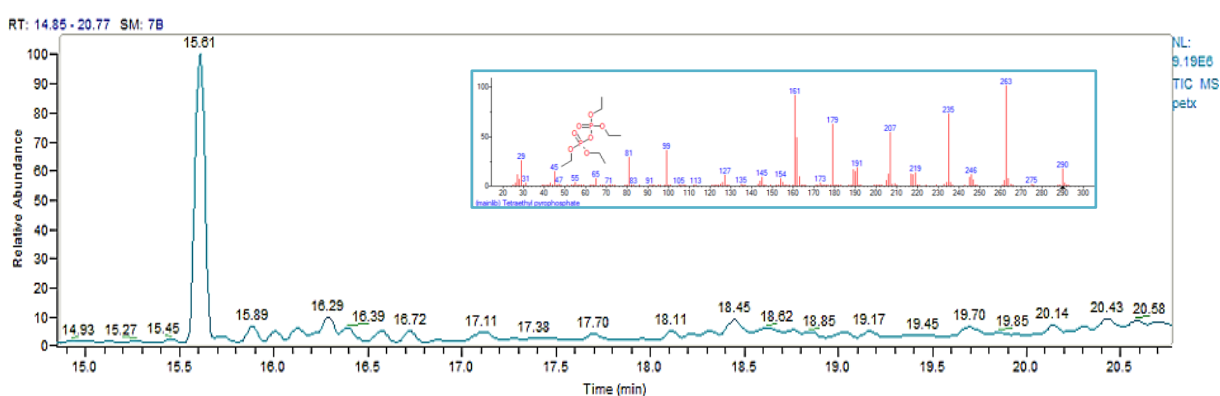


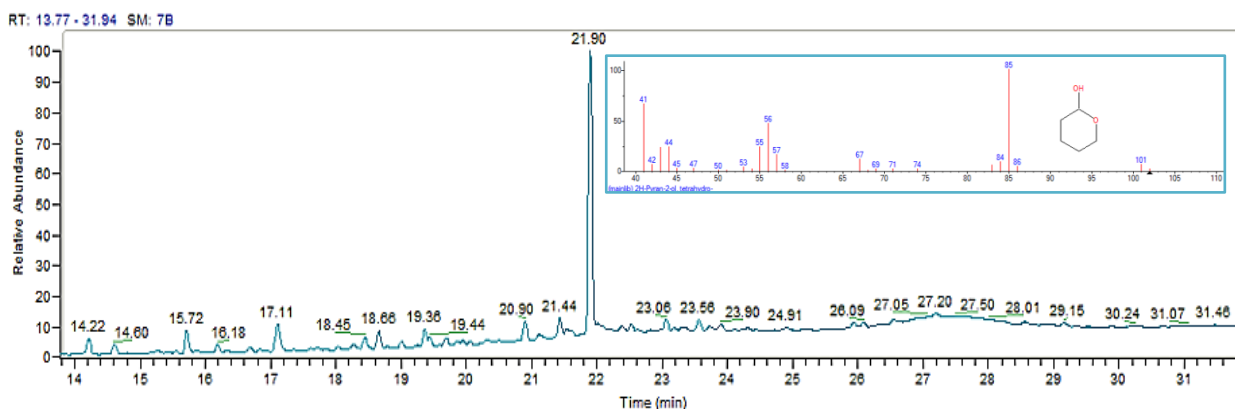
Figura 8.17. Cromatogramele totale specifice probelor T15, PM5, TM5 și PTM5, cu identificarea compusului specific filmului V

Structurile chimice ale compușilor specifici filmelor I și II sunt prezentate în Figurile 8.18. și 8.19. Tetraetil esterul acidului difosforic, denumit și TEP, care are formula chimică  $C_8H_{20}O_7P_2$ , se găsește în concentrația cea mai mare în proba T21, concentrație foarte apropiată de cea a compusului din filmul polimeric tratat HPP (PM1). Față de proba T11, în care TEP se găsește în concentrație de 57,23%, în fiecare din probele amintite mai sus concentrația crește. TEP este compusul este activ al unui medicament folosit în tratamentul glaucomului, precum și a miasteniei gravis, însă s-a descoperit că într-o marjă foarte mică, între 0,5-3 mg, doza indicată pentru tratament poate deveni toxică (<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>).



**Figura 8.18.** Picul evident al tetraetil esterului acidului difosforic, cu redarea structurii acestui compus chimic

Tetrahidro-2-hidroxi-2H-piranul, cu formula chimică  $C_5H_{10}O_2$  a fost identificat în toate probele filmului V, însă în concentrație mai mare (peste 30%) în probele: T55, T45, T25, PM5. Concentrația acestui compus crește odată cu temperatura, regăsindu-se în profilul probei T55 în proporție de 45,06%, cu 14% mai mare decât în proba TM5.



**Figura 8.19.** Picul evident al tetrahidro-2-hidroxi-2H-piranului, cu redarea structurii acestui compus chimic

## Compuși chimici cu potențial toxic sau potențiali markeri ai tratamentului PATP

Un compus chimic care ne-a atras atenția este *metil 1,3-dihidro-2H-izobenzofuran-4-carboxilatul*, prezent concentrații mari în proba PTC1. Se pare că efectul combinat al presiunilor înalte și a temperaturii duce la formarea acestui compus rezultat în urma reacției Maillard, care poate aduce modificări asupra proprietăților de aromă ale cărnii.

Un compus ce aparține clasei eterilor este prezent în toate probele analizate, inclusiv în cele din carne. Este vorba despre *(2S,2'S)-2,2'-Bis[1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecan]*, derivat al *pentaoxaciclopentadecan* care, Conform Acros Organics, prezintă nocivitate pentru organismul uman, provocând în special iritarea ochilor și a pielii (<http://www.acros.com>).

În probele de film polimeric I termostatate la temperaturi de peste 85°C și în proba PTM1 s-a identificat formarea unei hidrocarburi aromatice numită *7á-acetil-4aá-metil-1aá-decahidrociclopropa[d]naftalen*, care ar putea avea potențial toxic.

Din punct de vedere al efectului de scalping, s-a identificat în unele probe ale filmului I (TM1, PM1) un compus cu azot, provenit probabil din carne, deoarece în proba PTC1 a fost găsit în proporție de 2,51%, iar în probele de film în concentrație mai mică.

Pentru compușii care ar putea avea potențial toxic (Tabelul 8.16.) au fost notați ionii reprezentativi, în vederea deschiderii noilor direcții de cercetare, de fragmentare MS-MS.

**Tabelul 8.16.** *Compuși chimici cu potențial toxic sau potențiali markeri ai tratamentului PATP*

Denumire	Formulă	Clasa de compuși	ILR	Ioni	Proba	Observații
1,3-dihidro-2H- izobenzofuran-4-metilcarboxilat	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>	compuși heterociclici	3539,19	149, 150, 223, 256, 178	PTC1, PTC5, PTC6	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Prezent în conc. de 41,78% în proba PTC1.</li> <li>• Potențial <b>marker</b> al tratamentului PATP</li> <li>• Pentaoxaciclopenta-decan prezintă nocivitate pentru organismul uman, provocând în special iritarea ochilor și a pielii (Acros Organics )</li> </ul>
(2S,2'S)-2,2'-Bis[1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecan]	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>10</sub>	eteri	2906,52	87, 89, 133, 59, 67, 207	toate	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Într-o marjă foarte mică, între 0,5-3 mg, doza indicată pentru tratament (glaucom) poate deveni toxică.</li> </ul>
Tetraetil esterul acidului difosforic	C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> O <sub>7</sub> P <sub>2</sub>	esteri	1957,63	99, 155, 127, 81, 182	T11, T21, T41, T51, TM1, PM1, PTM1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ambele materiale au în structură copolimerul PET</li> </ul>
7á-acetil-4aá-metil-1aá-decahidrociclopropa[d] naftalen	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	hidrocarburi aromatice	2955,43	191, 111, 55, 129, 206	PTM1, T31, T51, PM3	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compus potențial mutagen (conform Tabelului 3.2.)</li> </ul>
1,3-Bis(4-clorobenzil)-5,6-dihidrobencofchinazolina	C <sub>26</sub> H <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	compuși heterociclici	1898,15	155, 86, 105, 133	Toate probele	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compus potențial mutagen (conform Tabelului 3.2.)</li> </ul>

### 8.1.2. Analiza statistică a componentelor principale (PCA)

Analiza comparativă a probelor de film V, efectuată cu ajutorul metodelor statistice multivariate, arată că sunt două componente principale după care poate fi împărțită variația compușilor volatili din profilul probelor (Figurile 8.19., 8.20., 8.21.).

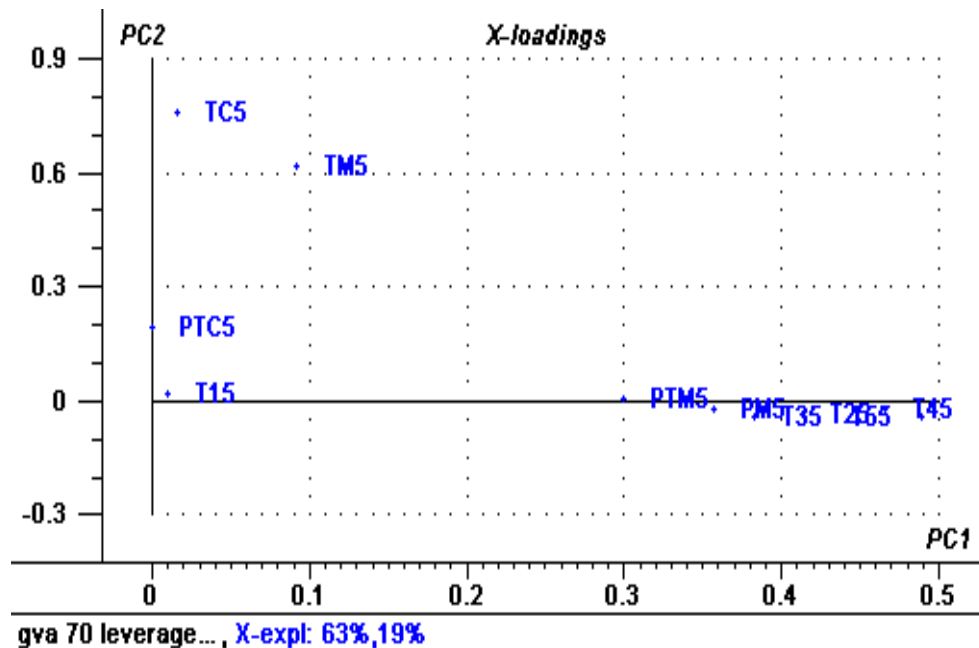


Figura 8.19. Relația dintre variabilele specifice ale celor 10 probe de film V

Din Figura 8.19. se observă faptul că variabilele TC5, TM5, PTC5, T15 și PTM5 influențează componentul principal PC2, iar variabilele PM5, T35, T25, T65 și T45 influențează componentul principal PC1. Poziționarea primului set de probe în același cadran redă faptul că între aceste probe nu sunt diferențe majore în ceea ce privește transformările care au avut loc în timpul tratamentului. În mod similar, cel de-al doilea set de probe pot fi grupate din punct de vedere al influenței tratamentului aplicat, deoarece se regăsesc în același cadran.

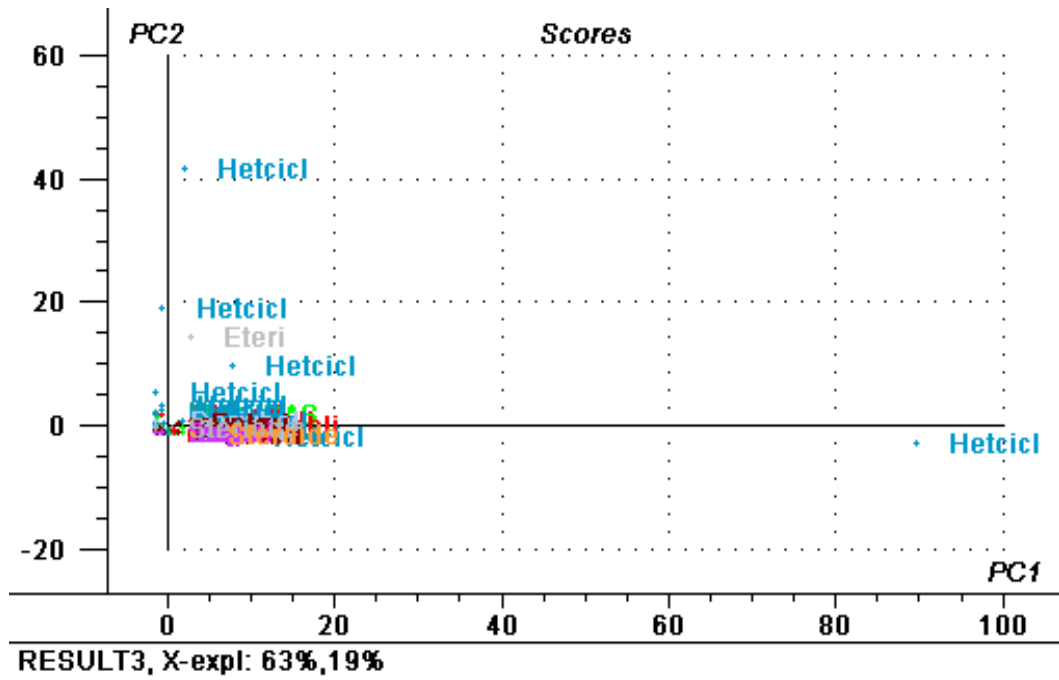


Figura 8.20. Distribuția claselor de compuși chimici pentru componentele principale PC1 și PC2, obținute la analiza PCA a filmului V

În urma analizei rezultatelor furnizate de Figura 8.20. putem spune că s-a evidențiat clasa de compuși predominanți, respectiv compușii heterociclici, specifică aproape tuturor probelor de film V analizate, în una din probe fiind predominanți eterii.

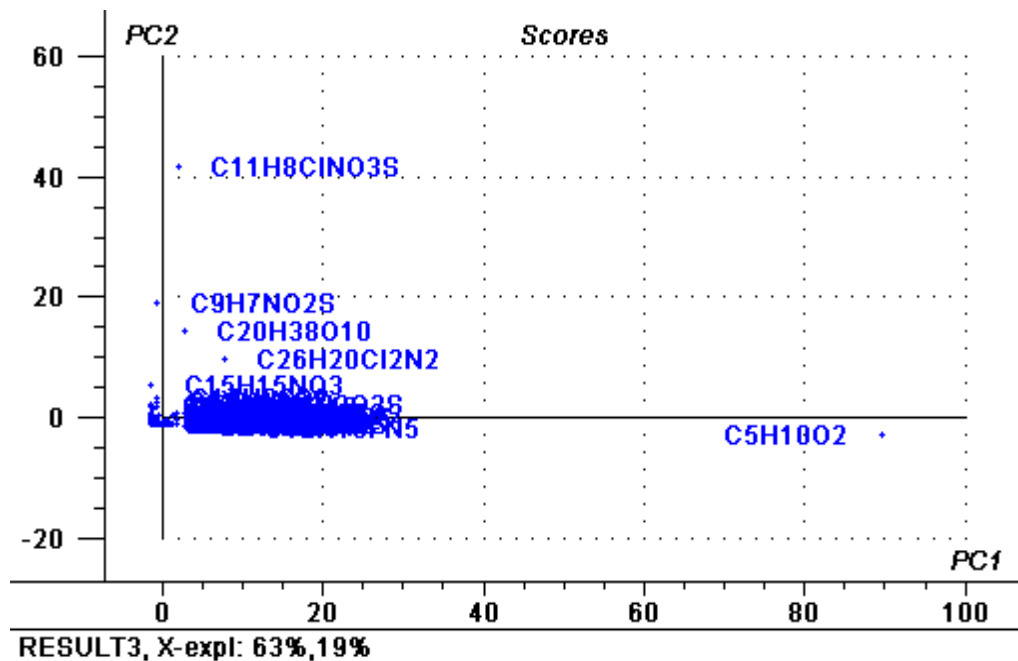


Figura 8.21. Distribuția compușilor chimici pentru componentele principale PC1 și PC2, obținute la analiza PCA a filmului V



În urma analizei rezultatelor obținute din Figura 8.21., constatăm faptul că pentru probele PTM5, PM5, T35, T25, T65 și T45, reprezentativ este compusul heterociclic C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, respectiv tetrahidro tetrahidro-2-hidroxi-2H-piran, iar specific probei TC5 este compusul heterociclic 5-Cloro-2-nitro-3-(p-metilfenil)tiofen.

Datele prelucrate inițial sunt confirmate de analiza PCA. De exemplu, în cazul probei TC5, compusul C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>ClNO<sub>3</sub>S a fost identificat în concentrație de 28,78%, fiind ilustrat în Tabelul 8.22.

Ceilalți compuși reprezentați de formulele C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>S, C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>10</sub>, C<sub>26</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> și C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub> au avut o distribuție foarte diferită de primii doi compuși evidențiați, prezentând tendința de aglomerare și sunt specifici tuturor variabilelor, respectiv probelor, analizate. Compușii volatili corespunzători acestor formule au fost identificați din cromatograme, prin compararea cu bibliotecile de spectre, aceștia fiind: 6,7-Dihidro[1,4]dioxino[2,3-f]benzotiazol, (2S,2S')-2,2' Bis [1,4,7,10,13-pentaoxa ciclopentadecan], 1,3-Bis(4-clorobenzil)-5,6-dihidrobenzo[f]chinazolina și 5H-dibenzo [b,f]azepină-5-carboxamidă N-oxid-O\*(18). Toți acești compuși au fost evidențiați în urma identificării GC-MS.

## 8.2. Concluzii parțiale

S-a realizat analiza integrată GC-MS a profilului de aromă specific probelor analizate. Pentru a identifica cu precizie compușii, s-au folosit indicii lor de retenție liniară Kovats (IRL). În cadrul analizei GC-MS au fost identificați cu ajutorul bibliotecilor de spectre și caracterizați 450 de compuși chimici diferiți, componenți ai profilelor celor 66 de probe studiate.

În acest sens, s-a urmărit influența temperaturii de termostatare, precum și a tratamentului aplicat, asupra profilului compușilor volatili pentru filmele polimerice studiate.

Incubarea probelor de material polimeric PETX s-a realizat la temperaturi de termostatare diferite: 45°C, 65°C, 85°C, 105°C, 120°C.

Creșterea concentrației unor clase de compuși ce ar putea fi toxici (compuși heterociclici) indusă de creșterea temperaturii, precum intensitatea transformărilor chimice în cadrul sistemului, au dus la alegerea temperaturii de 45°C ca valoare optimă pentru termostatarea în cadrul analizei GC-MS.

Evidențierea compușilor volatili după modul de distribuție s-a realizat pe clase de compuși, pentru fiecare probă în parte. S-au identificat compuși chimici aparținând diferitelor

clase, precum esteri, eteri, compuși heterociclici, compuși cu funcțiune mixtă, alcooli, acizi, hidrocarburi, derivați halogenați ș.a.

La temperaturi mai mari, din carne se pot genera *compuși heterociclici* aromatici, de tipul pirimidinelor, piridazinelor ș.a. La temperaturi mai mari de 105°C, aceste cicluri se desfac, rezultând compuși aciclici. Prezența acestor compuși în probele de film demonstrează efectul de scalping.

S-au aplicat trei tratamente, dintre care unul termic, la 70°C, 10 minute și două la presiuni înalte: PATP, la 600 MPa, 70°C, 10 minute și HPP la 600 MPa, 20°C, 10 minute. Toate probele de material polimeric și de carne au fost analizate GC-MS la o temperatură de termostatare de 45°C.

Au fost identificați compuși specifici tipului de material, respectiv:

- \* tetraetil esterului acidului difosforic, pentru filmul I;
- \* Tetrahidro-2-hidroxi-2H-piranul, pentru filmul V.

Au fost identificați compuși ce ar putea avea potențial toxic, precum:

- \* 3-(p-clorofenil)-2-metil-1-(2H)-isochinolonă, un compus cu funcțiune mixtă ar putea avea efect mutagen, fiind derivat al chinolinei;
- \* metil 1,3-dihidro-2H-izobenzofuran-4-carboxilatul, prezent în proba PTC1, rezultat în urma reacției Maillard;
- \* (2S,2'S)-2,2'-Bis[1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecan], identificat în toate probele analizate, ca derivat al pentaoxaciclopentadecanului, prezintă nocivitate pentru organismul uman;
- \* 7á-acetil-4aá-metil-1aá-decahidrociclopropa[d]naftalen, hidrocarbură aromatică ce ar putea fi toxică, prezentă doar în probele de filme polimerice, nu și în carne;
- \* 1,3-Bis(4-clorobenzil)-5,6-dihidrobenczo[f]chinazolina, prezent în toate filmele, compus potențial mutagen.

Un potențial marker al tratamentului PATP este 1,3-dihidro-2H- izobenzofuran-4-metilcarboxilat, compus heterociclic evidențiat trei dintre probele de carne tratate PATP, respectiv PTC1, PTC5 și PTC6.

Analiza chemometrică PCA a confirmat compușii volatili specifici identificați, precum și alți compuși prezenți în cantitate mai mare în cadrul profilului volatil ai fiecărei probe de film V. S-a observat o diferențiere majoră între variabilele (respectiv probele) TC5 și celelalte nouă probe de film polimeric analizate.

## CONCLUZII GENERALE

În acord cu obiectivele ale acestui studiu, reprezentate punctual de capitolele părții de cercetare, au fost desprinse punctual concluziile generale.

În urma analizei rezultatelor obținute în capitolele de cercetare, respectiv 5, 6, 7 și 8, pot fi enunțate următoarele concluzii generale:

### Capitolul 5

- Față de tratamentul HPP, care induce modificări majore ale proprietăților mecanice în cazul filmelor II, III și IV, tratamentul PATP influențează într-o mai mică măsură parametrii mecanici ai filmelor caracterizate;

- Filmul V este influențat în aceeași măsură din punct de vedere mecanic de ambele tratamente la presiuni înalte (HPP și PATP);

- Filmul I este cel mai bun din punct de vedere mecanic, proprietățile acestuia nefiind influențate de cele două tratamente aplicate.

### Capitolul 6

- S-au constatat modificări structurale ale tuturor filmelor tratate PATP, observate atât la suprafață, cât și în secțiune;

- Micrografiile suprafețelor filmelor PATP I, II, III și IV prezintă modificări ale matricei polimerice, fibrele nefiind vizibile.

- Pe microstructurile filmelor PATP I, III și IV au fost observați micropori, care ar putea afecta proprietățile de barieră ale acestor filme.

- Filmele III și VI au fost cele mai afectate din punct de vedere microstructural, straturile acestora fiind destructurate, neparalele, cu impact asupra modificării grosimii filmelor. Acestea au prezentat modificări de tip delaminări, zone opace, pe filmul VI fiind observate cu ochiul liber anumite deformări datorate golurilor de aer (bule);

- Filmul I prezintă cele mai reduse modificări datorate PATP.

### Capitolul 7

- Tratamentul PATP induce modificări ale cristalinității tuturor filmelor polimerice multistrat, cu excepția filmului I;

- Posibila creștere a cristalinității filmelor II și V datorită PATP implică îmbunătățirea proprietăților de barieră și a celor mecanice. În cazul filmelor VI și IV tratate

PATP, se observă o reducere a cristalinității, ceea ce poate influența în mod negativ proprietățile de barieră și mecanice;

- Tratamentul PATP nu induce cristalinitate în filmul I, proprietățile mecanice ale acestuia nefiind modificate.

## Capitolul 8

- S-a realizat analiza integrată GC-MS a profilului de aromă specific probelor analizate. Pentru a identifica cu precizie compușii, s-au folosit indicii lor de retenție liniară Kovats (IRL). În cadrul analizei GC-MS au fost identificați cu ajutorul bibliotecilor de spectre și caracterizați 450 de compuși chimici diferiți, componenți ai profilelor celor 66 de probe studiate.

- Creșterea concentrației unor clase de compuși ce ar putea fi toxici (compuși heterociclici) indusă de creșterea temperaturii, precum intensitatea transformărilor chimice în cadrul sistemului, au dus la alegerea temperaturii de 45°C ca valoare optimă pentru termostatarea în cadrul analizei GC-MS.

- Evidențierea compușilor volatili după modul de distribuție s-a realizat pe clase de compuși, pentru fiecare probă în parte. S-au identificat compuși chimici aparținând diferitelor clase, precum esterii, eterii, compuși heterociclici, compuși cu funcțiune mixtă, alcooli, acizi, hidrocarburi, derivați halogenați ș.a.

- Au fost identificați compuși specifici tipului de material, respectiv:

- \* tetraetil esterului acidului difosforic, pentru filmul I;
- \* Tetrahidro-2-hidroxi-2H-piranul, pentru filmul V.

- Au fost identificați compuși ce ar putea avea potențial toxic, precum:

- \* 3-(p-clorofenil)-2-metil-1-(2H)-isochinolonă, un compus cu funcțiune mixtă ar putea avea efect mutagen, fiind derivat al chinolinei;

- \* metil 1,3-dihidro-2H-izobenzofuran-4-carboxilatul, prezent în proba PTC1, rezultat în urma reacției Maillard;

- \* (2S,2'S)-2,2'-Bis[1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecan], identificat în toate probele analizate, ca derivat al pentaoxaciclopentadecanului, prezintă nocivitate pentru organismul uman;

- \* 7á-acetil-4aá-metil-1aá-decahidrociclopropa[d]naftalen, hidrocarbură aromatică ce ar putea fi toxică, prezentă doar în probele de filme polimerice, nu și în carne;

- \* 1,3-Bis(4-clorobenzil)-5,6-dihidrobenczo[f]chinazolina, prezent în toate filmele, compus potențial mutagen.

● Un potențial marker al tratamentului PATP este 1,3-dihidro-2H-izobenzofuran-4- metilcarboxilat, compus heterociclic evidențiat trei dintre probele de carne tratate PATP, respectiv PTC1, PTC5 și PTC6.

● Analiza chemometrică PCA a confirmat compușii volatili specifici identificați, precum și alți compuși prezenți în cantitate mai mare în cadrul profilului volatil ai fiecărei probe de film V. S-a observat o diferențiere majoră între variabilele (respectiv probele) TC5 și celelalte nouă probe de film polimeric analizate.

● Prin tratamentul PATP la 600 MPa, 70°C, 10 minute, se obține un efect sinergic presiune-temperatură, acesta fiind intermediar între tratamentul termic corespunzător (70°C, 10 minute) și tratamentul HPP la 600 MPa, 20°C, 10 minute. Astfel, atât efectul presiunii, cât și cel al temperaturii, este redus, obținându-se un nou efect, combinat, care în final induce modificări mai reduse asupra sistemului ambalaj-aliment față de fiecare tratament aplicat separat.

Cele mai reduse modificări din punct de vedere al proprietăților mecanice, structurale și termice, în urma tratamentului PATP, au fost observate pentru filmul I. Cercetări suplimentari sunt încă necesare în ceea ce privește modificările compușilor chimici induse de tratamentul PATP în sistemul aliment-ambalaj.

## *Recomandări*

În scopul selectării unui nou tip de ambalaj pentru tratamentul la presiuni înalte, se recomandă caracterizarea preliminară a filmelor tratate, fără a fi puse în contact cu matricea alimentară sau simulanți, pentru a se realiza evaluarea modificărilor independent de interacțiunile cu produsul ambalat. În acest sens, poate fi folosită drept analiză eliminatorie a filmelor modificate de tratament microscopia electronică de baleiaj (SEM).

Atunci când se dorește aplicarea tratamentului la presiuni înalte pe o nouă categorie de produse, considerăm necesară efectuarea evaluării detaliate, pentru stabilirea impactului acestui tratament atât asupra produsului cât și asupra ambalajului utilizat. Datorită interacțiunilor complexe ce pot apărea, pentru asigurarea unei mai bune eficiențe a tratamentului PATP, se recomandă evaluarea produsului alimentară ambalat ca sistem, fiind urmărite toate modificările apărute în urma aplicării acestui tratament.

Acest studiu nu este util doar cercetătorilor care lucrează din domeniul aplicării tratamentului PATP, rezultatele putând fi folosite cu succes în evaluarea aspectului și

obținerea performanțelor noilor materiale de ambalare laminate potrivite tratamentului PATP la temperaturi ridicate și moderate.

### *Bibliografie selectivă*

1. Aymerich, T., Picouet, P.A., Monfort, J.M. Decontamination technologies for meat products *Meat Science* 78 (2008) 114–129
2. Bang, G., & Kim, S. W. (2012). Biodegradable poly (lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 1063-1068.
3. Bartczak, Z., Chiono, V., & Pracella, M. (2004). Blends of propylene-ethylene and propylene-1-butene random copolymers: I. Morphology and structure. *Polymer*, 45(22), 7549-7561.
4. Benavides, S., Villalobos-Carvajal, R., Reyes, J.E. Physical, mechanical and antibacterial properties of alginate film: Effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration, *Journal of Food Engineering* 110 (2012) 232–239
5. Bull, M.K., R.J. Steele, M. Kelly, S.A. Olivier, B. Chapman Packaging under pressure: Effects of high pressure, high temperature processing on the barrier properties of commonly available packaging materials, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 11 (2010) 533–537
6. Caner, C., Hernandez, R. J., & Harte, B. R. High-pressure processing effects on the mechanical, barrier and mass transfer properties of food packaging flexible structures: A critical review. *Packaging Technology & Science*, 17 (2004) 23–29.
7. Chiou, B. S., Avena-Bustillos, R. J., Bechtel, P. J., Imam, S. H., Glenn, G. M., & Orts, W. J. (2009). Effects of drying temperature on barrier and mechanical properties of cold-water fish gelatin films. *Journal of food engineering*, 95(2), 327-331.
8. Chytiri, S., Goulas, A.E., Riganakos, K.A., Kontominas, M.G. *Thermal, mechanical and permeation properties of gamma-irradiated multilayer food packaging films containing a buried layer of recycled low-density polyethylene* *Radiation Physics and Chemistry* 75 (2006) 416–423
9. Dhawan, S., Barbosa-Cànovas, G. V., Tang, J., & Sablani, S. S. (2011). Oxygen barrier and enthalpy of melting of multilayer EVOH films after pressure-assisted thermal processing and during storage. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(3), 1538-1545.
10. Dobiáš, J., Voldřich, M., Marek, M., & Chudáčková, K. (2004). Changes of properties of polymer packaging films during high pressure treatment. *Journal of food engineering*, 61(4), 545-549
11. Farhoodi, M., Emam-Djomeh, Z., Oromiehie, A., & Ehsani, M. R. (2009). Influence of Menthol Absorption on the Mechanical Properties of PET Bottles. *Iranian Polymer Journal*, 18(3), 227-232.

12. Fintzou, A. T., Badeka, A. V., Kontominas, M. G., & Riganakos, K. A. (2006). Changes in physicochemical and mechanical properties of  $\gamma$ -irradiated polypropylene syringes as a function of irradiation dose. *Radiation Physics and Chemistry*, 75(1), 87-97
13. Fuentes-Audén, C., Martínez-Boza, F. J., Navarro, F. J., Partal, P., & Gallegos, C. (2007). Formulation of new synthetic binders: Thermo-mechanical properties of recycled polymer/oil blends. *Polymer testing*, 26(3), 323-332.
14. Galotto, M. J., Ulloa, P. A., Hernández, D., Fernández-Martín, F., Gavara, R., & Guarda, A. (2008). Mechanical and thermal behaviour of flexible food packaging polymeric films materials under high pressure/temperature treatments. *Packaging Technology and Science*, 21(5), 297-308.
15. Garriga, M., Grebol, N., Aymerich, M.T., Monfort, J.M., Hugas, M. Microbial inactivation after high-pressure processing at 600 MPa in commercial meat products over its shelf life, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 5 (2004) 451–457
16. Goddard, J.M. and Hotchkiss, J.H. 2007. Polymer surface modification for the attachment of bioactive compounds, *Progress in Polymer Science*, 32(7), 698-725
17. Goetz, J., and Weisser, H. Permeation of aroma compounds through plastic films under high pressure: in situ measuring method. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 3(1) (2002) 25–31.
18. Guillard, V., Mauricio-Iglesias, M., & Gontard, N. (2010). Effect of novel food processing methods on packaging: Structure, composition, and migration properties. *Critical reviews in food science and nutrition*, 50(10), 969-988.
19. Hernández-Muñoz, P., Villalobos, R., & Chiralt, A. (2004). Effect of cross-linking using aldehydes on properties of glutenin-rich films. *Food Hydrocolloids*, 18(3), 403-411
20. Jadhav, N. R., Gaikwad, V. L., Nair, K. J., & Kadam, H. M. (2009). Glass transition temperature: basics and application in pharmaceutical sector. *Asian Journal of Pharmaceutics*, 3(2), 82.
21. Kaczmarek, H., Ołdak, D., Malanowski, P., & Chaberska, H. (2005). Effect of short wavelength UV-irradiation on ageing of polypropylene/cellulose compositions. *Polymer degradation and stability*, 88(2), 189-198
22. Koutchma, T., Song, Y., Setikaite, I., Juliano, P., Barbosa-Canovas, G.V., Dunne, C.P., Patazca, E. Packaging evaluation for high-pressure high-temperature sterilization of shelf-stable foods *Journal of Food Process Engineering* 33, 6 (2010) 1097-1114
23. Lambert, Y.G., Demazeau, A., Largeteau, J. M., Bouvier, Laborde Croubit, S., and Cabannes, M. Packaging for high-pressure treatments in the food industry. *Packaging Technology and Science*, 13 (2000) 63-71.
24. López-Rubio, A., Lagarón, J. M., Hernández-Muñoz, P., Almenar, E., Catalá, R., Gavara, R., & Pascall, M. A. (2005). Effect of high pressure treatments on the properties of EVOH-based food packaging materials. *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 6(1), 51-58.
25. Martucci, J. F., & Ruseckaite, R. A. (2010). Biodegradable three-layer film derived from bovine gelatin. *Journal of Food Engineering*, 99(3), 377-383.

26. Mensitieri, G., Scherillo, G. and Iannace, S. (2013) Flexible packaging structures for high pressure treatments. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 17, 12–21
27. Mokwena, K.K., Tang, J., Laborie, M.-P. *Water absorption and oxygen barrier characteristics of ethylene vinyl alcohol films* Journal of Food Engineering 105 (2010) 436–443
28. Perera, N., Gamage, T.V., Wakeling, L., Gamlath, G.G.S., Versteeg, C. Colour and texture of apples high pressure processed in pineapple juice, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 11 (2010) 39–46
29. Psychès-Bach, A., Moutounet, M., Peyron, S., Chalier, P. *Factors determining the transport coefficients of aroma compounds through polyethylene films* Journal of Food Engineering 95 (2009) 45–53
30. Roy, N., Saha, N., Kitano, T., & Saha, P. (2012). Biodegradation of PVP–CMC hydrogel film: A useful food packaging material. *Carbohydrate Polymers*, 89(2), 346–353.
31. Siracusa, V. (2012). Food packaging permeability behaviour: A report. *International Journal of Polymer Science*, 2012, 11 pages.
32. Siracusa, V., Rocculi, P., Romani, S., Dalla Rosa, M. *Biodegradable polymers for food packaging: a review* Trends in Food Science & Technology 19 (2008) 634–643
33. Upadhyaya, P., Garg, M., Kumar, V., & Nema, A. K. (2012). The Effect of Water Absorption on Mechanical Properties of Wood Flour/Wheat Husk Polypropylene Hybrid Composites. *Materials Sciences and Applications*, 3(5), 317–325.
34. Vervoort, L., Van der Plancken, I., Grauwet, T., Verlinde, P., Matser, A., Hendrickx, M., Van Loey, A. Thermal versus high pressure processing of carrots: A comparative pilot-scale study on equivalent basis *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 15 (2012) 1–13
35. Xing, Y., Li, X., Zhang, L., Xu, Q., Che, Z., Li, W., Bai, Y., & Li, K. (2012). Effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film. *Progress in Organic Coatings*, 73(2), 219–224
36. Zhang, T., Li, T., Nies, E., Berghmans, H., Ge, L. *Isothermal crystallization study on aqueous solution of poly(vinyl methyl ether) by DSC method* Polymer 50 (2009) 1206–1213

### *Referințe selective de pe internet*

1. [http://www.acros.com/DesktopModules/Acros\\_Search\\_Results/Acros\\_Search\\_Results.aspx?search\\_type=CatalogSearch&SearchString=pentaoxacyclopentadecane](http://www.acros.com/DesktopModules/Acros_Search_Results/Acros_Search_Results.aspx?search_type=CatalogSearch&SearchString=pentaoxacyclopentadecane) (14.06.2012)
2. <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=7873#top> (23.05.2011)



## Capitolul 9. Contribuții originale

1. S-au studiat fenomenele care au loc la interfața matrice din carne-film polimeric de ambalare în timpul tratamentului PATP la 600MPa, 70°C, 10 minute;
2. Au fost studiate pentru prima dată la tratamentul PATP filmele polimerice care au următoarea compoziție: PAO//PE/EVOH/m-PE, PET//PE/EVOH/m-PE, PAO//PE/EVOH/PE, PA/EVOH/PA/PE, PA/EVOH/PA/PE
3. S-a pus în evidență profilului compușilor volatili pentru 6 filme polimerice folosite pentru ambalarea semiconservei de tip șuncă din pulpă de porc
4. A fost analizat efectul de scalping apărut în urma PATP
5. S-au identificat compuși care pot fi considerați markeri ai tratamentului la presiune înaltă asistat de temperatură pentru trei tipuri de ambalaje
6. Au fost identificați compuși chimici care se formează în mod specific unui anumit tip de film polimeric
7. S-au pus în evidență compuși volatili din materiale de ambalaj care pot fi considerați compuși cu potențial toxic
8. Au fost analizați și identificați cu ajutorul bibliotecilor de spectre un număr de 450 de compuși componenți ai profilelor de aromă pentru cele 66 de probe analizate

### *Direcții viitoare de cercetare*

- Încercări privind rezistența la rupere a lipiturii;
- Evaluarea modificărilor de permeabilitate ale filmelor multistrat folosite ca ambalaj pentru șunca tratată PATP;
- Evaluarea cantitativă a compușilor potențial toxic formați în carne în urma aplicării tratamentului la presiuni înalte;
- Observarea modificărilor ambalajelor polimerice multistrat prin imagistică TEM, AFM;
- Identificarea cineticii enzimatică a enzimelor ROS (specii reactive de oxigen) din carnea tratată PATP;
- Corelarea rezultatelor pentru ambalaje cu modificările suferite de aliment.

## Capitolul 10 Diseminarea rezultatelor

### 10.1. Diseminarea în domeniul tezei de doctorat

#### 10.1.1. Publicații

1. **Filimon, V.**, Stoica, M., Borda, D. & Alexe, P. (2013). Evaluation of PATP Impact on Aesthetic Qualities of Food Packaging Materials. *Global Research Analysis 2* (7), 59-60 - BDI
2. **Diaconu, V.**, Stoica, M., Alexe, P., & Borda, D. (2013). Microstructural changes of some multilayer polymer films applied in patp food treatment. *Journal of Agroalimentary Processes and Technologies*, 19 (1), 79-82 - BDI
3. **Filimon, V.**, Stoica, M. & Alexe, P. (2013). Characterization of polymer packaging materials using SEM. Overview, *The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle VI: Food Technology*, in press - BDI
4. **Filimon, V.**, Stoica, M., Borda, D & Alexe, P. (2013). Study of PATP impact on food packaging materials, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, (în recenzie) – ISI

#### 10.1.2. Conferințe naționale

**Veronica (Filimon) Diaconu**, Maricica Stoica, Petru Alexe, Daniela Borda Influence of PATP on the properties of some food packaging materials Conferința Științifică a Școlilor Doctorale din UDJ Galați CSSD-UDJG 2013, Ediția I, 16-17 mai 2013 Galați, prezentare orală.

#### 10.1.3. Conferințe internaționale

1. **Veronica FILIMON**, Maricica STOICA, Petru ALEXE, Daniela BORDA, Etude microstructurelle des différents films d'emballage multistratifiés: effet du traitement à haute pression, Le 7ème Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée (COFrRoCA), 27-29 iunie 2012 Bacau

2. Stoica Maricica, **Filimon Veronica**, Alexe Petru, Gîtin Liliana, High hydrostatic pressure and pulsed electric fields. An overview, Modern technologies in the food industry-2012, 1-3 November, 2012 Chișinău (Republic of Moldova)

3. **Veronica Diaconu (Filimon)**, Maricica Stoica, Petru Alexe, Daniela Borda, Study of the behaviour of some multilayer packaging films applied in PATP food treatment, The Second PhD Student Symposium, 13-24 dec. 2012, Galați

4. **Veronica (Filimon) Diaconu**, Maricica Stoica, Petru Alexe, Daniela Borda Microstructural changes of some multilayer polymer films applied in PATP food treatment The 4th International Conference on Food Chemistry, Engineering & Technology, 30-31 mai 2013 Timișoara

## 10.2. Alte contribuții științifice

1. Stănciuc, N., Ardelean, A., **Diaconu, V.**, Râpeanu, G., Stanciu, S., & Nicolau, A. (2011). Kinetic and thermodynamic parameters of alkaline phosphatase and  $\gamma$ —glutamyl transferase inactivation in bovine milk. *Dairy Science & Technology*, 91 (6), 701-717. **IF 1.012**

2. Gambuteanu C., **Diaconu V.** & Alexe P. (2013). Effects of ultrasound on technological properties of meat - A review, *Annals. Food Science and Technology*, 14 (2)

3. **Filimon, V.**, Alexe, P., Borda, D. Studies on superoxide dismutase activity in meat. *The PhD Student Symposium*, 7-8 dec. 2011, Galați, România

## 10.3. Premii

- **Premiul III Publicații – Domeniul științe ingineresti**, acordat prin proiectul POSDRU, Top Academic
- **Premiul III** la *Conferința Științifică a Școlilor Doctorale din UDJ Galați CSSD-UDJG 2013, Ediția I, 16-17 mai 2013 Galați*, prezentare orală pentru lucrarea **Veronica (Filimon) Diaconu**, Maricica Stoica, Petru Alexe, Daniela Borda Influence of PATP on the properties of some food packaging materials.
- **Premierea rezultatelor cercetării CNCS** pentru lucrarea Stănciuc, N., Ardelean, A., **Diaconu, V.**, Râpeanu, G., Stanciu, S., & Nicolau, A. (2011). Kinetic and thermodynamic parameters of alkaline phosphatase and  $\gamma$ —glutamyl transferase inactivation in bovine milk. *Dairy Science & Technology*, 91 (6), 701-717.