

# **CERCETĂRI PRIVIND OPTIMIZAREA SISTEMELOR DE AMBALARE PENTRU ALIMENTE ÎN CAZUL FOLOSIRII MASELOR PLASTICE**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea Politehnica Timișoara  
în domeniul INGINERIE INDUSTRIALĂ  
de către

**ing. Gabriel Dămăcuș**

Conducător științific: prof.univ.dr.ing.ec. Dumitru Țucu  
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Ovidiu Tița  
prof.univ.dr.ing. Gheorghe Voicu  
prof.univ.dr.ing. Petru Negrea

Ziua susținerii tezei: 24.03.2014

---

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |  |   |
|--|---|
| 1. Automatică                                  | 9. Inginerie Mecanică                         |
| 2. Chimie                                      | 10. Știința Calculatoarelor                   |
| 3. Energetică                                  | 11. Știința și Ingineria Materialelor         |
| 4. Ingineria Chimică                           | 12. Ingineria sistemelor                      |
| 5. Inginerie Civilă                            | 13. Inginerie energetică                      |
| 6. Inginerie Electric                          | 14. Calculatoare și tehnologia<br>informației |
| 7. Inginerie Electronică și<br>Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor                    |
| 8. Inginerie Industrială                       | 16. Inginerie și Management                   |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2014

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
Tel./fax 0256 403823  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## CUVÂNT ÎNAINTE

De la sfârșitul anilor '80 au început cercetările la nivel mondial în ceea ce privește migrarea aminelor aromatice în aliment, respectiv implementarea lor în procesele de fabricație. Dacă în occident stadiul cercetărilor este oarecum dezvoltat și s-a început implementarea în producție a acestora, la noi în țară o dată cu aderarea la Uniunea Europeană au început să fie implementate legile care privesc mecanismele de migrare ale aminelor aromatice, ceea ce înseamnă că ambalajele alimentare produse în țara noastră trebuie să fie în conformitate cu aceste legi.

În contextul acestei schimbări și a oportunității de a mă afla în funcția de Manager de Calitate a SC.Multipack SRL (producător de ambalaje alimentare), firma componentă a Grupului European Drinks am încercat să prezint în această lucrare cercetările făcute de mine în domeniul ambalajelor alimentare, cercetări pe care le-am efectuat ținând cont de tradițiile Universității Politehnica Timișoara, și sub îndrumarea atentă a conducătorului științific prof.univ.dr.ing.ec. Țucu Dumitru.

Ținând cont de contextul în care s-a desfășurat procesul de implementare a acestor cercetări, am avut marea onoare de aplica în producție, prima dată în România testul de migrare a aminelor aromatice în simulant alimentar, în colaborare cu unicii distribuitori de adezivi de laminare din țară la momentul respectiv, mai precis în anul 2006, colaborarea am avut-o cu firma Henkel din Germania, unde am și fost delegat la vremea aceea pentru specializare. A urmat, în anul 2007, o colaborare la fel de strânsă cu firma Texachem din Italia.

Acumulând experiență în domeniul laminării am decis sistematizarea informațiilor dobândite într-o lucrare științifică.

În lucrarea de față mi-am propus următoarele obiective:

- sistematizarea informațiilor bibliografice;
- definirea procesului de laminare al filmelor din material plastic cu adezivi poliuretani fără solvent;
- prezentarea standului experimental, metode de analiză;
- rezultate experimentale privind migrarea aminelor aromatice și prelucrarea acestora;
- optimizarea procesului de laminare;
- prezentarea contribuțiilor personale.

Mulțumiri deosebite se cuvin: conducătorului științific prof.univ.dr.ing.ec. Țucu Dumitru, prin grija sa permanentă și îndrumarea eficientă mi-a orientat ideile și eforturile stimulându-mă să finalizez această lucrare.

Ți multumesc de asemenea familiei mele, soției și părinților pentru sprijinul, atașamentul, susținerea și înțelegerea acordate neîncetat.

### Destinatarii dedicației

Prof.dr.ing.ec. Țucu Dumitru

Colonel Dămacuș Gheorghe

Dămacuș Ana

Ec. Dămacuș Nadia

Dămacuș, Gabriel

**Cercetări privind optimizarea sistemelor de ambalare pentru alimente în cazul folosirii maselor plastice**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 8, Nr. 60, Editura Politehnica, 2014, pagini 181, figuri 48, tabele 25.

ISSN 1842-8967

ISBN 978-606-554-815-2

Cuvinte cheie: ambalare alimentară, migrare componente ambalaje alimentare, laminare, amine aromatice, spectrofotometrie

Rezumat:

În ultimul timp, se realizează materiale plastice destinate contactului cu alimentele care nu constau numai dintr-un strat de material plastic ci combină până la 15 straturi diferite de plastic pentru a se obține funcționalitate optimă și protecție pentru aliment, în același timp cu reducerea greutateii ambalajului. Într-un astfel de material sau obiect din plastic multistrat, straturile pot fi separate de aliment printr-o barieră funcțională.

Această barieră este un strat în interiorul materialelor sau obiectelor care intră în contact cu alimentele, prin care se previne migrarea substanțelor din spatele barierei respective în alimente. În spatele unei bariere funcționale, se pot utiliza substanțe neautorizate, cu condiția ca ele să îndeplinească anumite criterii și migrarea lor să rămână inferioară unei limite de detecție stabilite.

Ținând seama de produsele deosebit de sensibile, precum și de toleranța analitică mare a analizei migrării, ar trebui să se stabilească un nivel maxim de 0,01 mg/kg în produsele alimentare pentru migrarea unei substanțe neautorizate printr-o barieră funcțională.

Cercetarea experimentală referitoare la fabricarea ambalajelor alimentare din material plastic în a căror compoziție se folosesc adezivi de laminare poliuretani se bazează pe faptul că din componența ambalajului migrează în aliment componente ale adezivului de laminare cum sunt izocianatii și care în contact cu umiditatea din aer formează amine aromatice primare care sunt dovedite a fi cancerigene. Studiile efectuate au relevat despre cantitatea de amine aromatice care migrează în simulantul alimentar de obicei o soluție de 3% acid acetic, utilizând metoda spectrofotometrică, calitatea aminelor s-a determinat prin metoda spectroscopică IR.

## CUPRINS

Cuvânt înainte .....	3
Cuprins.....	5
Abrevieri.....	9
Lista cu tabele.....	10
Lista cu figuri.....	11

### Capitolul 1

#### **NECESITATEA ȘI IMPORTANȚA TEMEI. OBIECTIVELE TEZEI** ..... 13

1.1. Importanța temei abordate .....	13
1.2. Obiectivele tezei de doctorat.....	15

### Capitolul 2

#### **ASPECTE PRIVIND SISTEMELE DE FABRICAȚIE ALE AMBALAJELOR DIN MATERIAL PLASTIC** ..... 16

2.1. Procesul de migrare globală a componentelor pachetului în aliment ....	16
2.1.1. Considerații despre potențialul migrației al componentelor ambalajului la concepție și design.....	20
2.1.2. Selecția materialelor pentru ambalare.....	24
2.1.3. Managementul tipăririi și laminării.....	27
2.1.4. Manipulare, transport și stocarea pachetelor, activități colaterale tipăririi și laminării care pot contribui la contaminarea acestora .....	28
2.2. Principalele sistemele de producție ale ambalajelor primare și secundare.....	34
2.2.1. Sistemul de fabricație al foliei termocontractibile.....	34
2.2.2. Pregătirea tiparului .....	35
2.2.3. Tipărirea.....	35
2.2.4. Laminarea.....	35
2.2.5. Analiza procesului funcțional la extrudere.....	36
2.2.6. Analiza proceselor funcționale la pregătire tipar, tipografie, laminare.....	36
2.2.7. Laminarea - analiză parametrii.....	37
2.3. Considerații generale.....	37
2.3.1. Reticularea adezivului de laminare.....	37
2.3.2. Compararea puterii de lipire a adezivilor de laminare pe bază de apă, alcool și fără solvenți.....	39
2.3.3. Cantitatea de adeziv.....	40
2.3.4. Reglarea corectă a traseului foliei laminate peste rolele de încălzire .....	41
2.3.5. Proprietăți optice influențate de cantitatea de adeziv.....	43
2.4. Definierea migrării aminelor aromatice din pelicule multistrat pentru ambalat, în produsele alimentare.....	44
2.5. Migrarea specifică a izocianatului și formarea aminelor aromatice. Migrarea globală. Legislație.....	45

### Capitolul 3

<b>STADIUL ACTUAL AL SISTEMELOR DE AMBALARE CU FOLIE LAMINATĂ DESTINAT PRODUSELOR AGROALIMENTARE .....</b>	<b>49</b>
3.1. Evoluția adezivilor de laminare fără solvent și pe bază de solvent, folosiți la ambalarea în siguranță a alimentelor.....	49
3.2. Validarea caracteristicilor tehnice ale adezivilor de laminare.....	56
3.3. Structurile NCO .....	59
3.4. Substanțele chimice folosite la testul de determinare al aminelor aromatice .....	60
3.5. Tipuri de filme folosite în procesul de laminare.....	61
3.6. Tratamentul Corona .....	65
3.7. Adezivii poliuretani în industria ambalării alimentare și în grafica de înaltă calitate.....	67

### Capitolul 4

<b>CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OPTIMIZAREA SISTEMELOR DE AMBALARE PENTRU ALIMENT ÎN CAZUL FOLOSIRII MASELOR PLASTICE</b>	
4.1. Programul experimental în cazul determinării spectrofotometrice.....	71
4.1.1. Obiectivele determinărilor experimentale .....	71
4.1.2. Metodica determinărilor experimentale .....	72
4.2. Prezentarea sistemelor utilizate și a aparaturii de cercetare.....	75
4.2.1. Mașina de laminat.....	75
4.2.1.1. Controlul tensiunii filmului.....	75
4.2.1.2. Rolele cu balans.....	76
4.2.1.3. Celulele de încărcare.....	76
4.2.1.4. Motoarele electrice și dispozitivele de control.....	77
4.2.1.5. Principiul de funcționare: laminarea.....	77
4.2.1.6. Derulare A,B .....	78
4.2.1.7. Tratamentul Corona pe laminor .....	79
4.2.1.8. Unitatea de ghidare automată a foliei .....	79
4.2.1.9. Rularea.....	80
4.2.1.10 Unitatea de aplicare a adezivului.....	82
4.2.1.11. Alimentarea cu adeziv .....	83
4.2.1.12. Cilindrii de măsurare .....	84
4.2.1.13. Cilindrii de transfer .....	84
4.2.1.14. Unitatea de laminare .....	85
4.2.1.15. Sistemele mașinii de laminat .....	86
4.2.1.16. Datele tehnice ale mașinii .....	86
4.2.2. Operarea laminorului - setări optimizate .....	88
4.2.3. Vâscozimetru digital Brookfield.....	90
4.2.3.1. Descriere și avantaje.....	90
4.2.3.2. Specificații tehnice.....	91
4.2.4. Unitatea de dozare.....	91
4.2.4.1. Principiul de funcționare.....	91
4.2.4.2. Generalități .....	92
4.2.4.3. Curățarea rolor de aplicare.....	94
4.2.5. Principii de funcționare, determinarea etapelor de procesare a spectro-fotometrului. Setare software.....	95

4.2.5.1. Componentele spectrofotometrului, principii de funcționare .....	95
4.2.5.2. Efectuarea calibrării.....	99
4.2.5.3. Efectuarea unei calibrări normale și măsurarea concentrației .....	102
4.2.5.4. Măsurarea concentrației manual.....	105
4.3. Determinarea conținutului de amine aromatice.....	108
4.3.1. Prezentarea metodei. Considerații generale.....	108
4.3.2. Metodologie.....	110
4.3.3. Rezultate experimentale.....	114
4.3.4. Concluzii.....	114
4.3.4.1. Explicarea curbei de scădere a conținutului de amine aromatice.....	114
4.3.4.2. Concluzii privind influența cantității de adeziv asupra migrării aminelor aromatice.....	116
4.3.4.3. Evoluția migrării aminelor aromatice în funcție de grosimea foliei .....	116
4.4. Testarea penetrării pachetelor compozite de către sistemele de adezivi poliuretani bicompenți în cazul determinărilor pectrofotometrice..	117
4.4.1. Prezentarea metodei. Considerații generale.....	117
4.4.2. Metodologie.....	117
4.4.3. Rezultate experimentale.....	118
4.4.4. Concluzii .....	119
4.5. Determinarea aminelor aromatice primare cu ajutorul lichid cromatografiei.....	120
4.5.1. Prezentarea metodei. Considerații generale.....	120
4.5.2. Metodologia analizei lichid cromatografice a aminelor aromatice primare din simulatorii de lichide alimentare.....	121
4.5.3. Rezultate experimentale.....	122
4.5.4. Concluzii.....	123

## Capitolul 5

### **DETERMINĂRI EXPERIMENTALE, DETERMINAREA CARACTERISTICILOR FIZICO- CHIMICE, RETENȚIA SOLVENȚILOR, RAȚII DE MIXARE ÎN CAZUL ADEZIVILOR DE LAMINARE .....**

5.1. Determinări cantitative ale adezivului de laminare la viteză constantă...	124
5.1.1. Prezentarea metodei. Considerații generale.....	124
5.1.2. Metodologie.....	124
5.1.3. Rezultate experimentale.....	126
5.1.4. Concluzii privitoare la problematica variației cantității de adeziv în funcție de vâscozitatea adezivilor.....	128
5.2. Determinări cantitative ale sistemelor de laminare la viteză constantă și temperaturi diferite.....	129
5.2.1. Prezentarea metodei. Considerații generale.....	129
5.2.2. Metodologie.....	129
5.2.3. Rezultate experimentale.....	130
5.2.4. Concluzii.....	132
5.3. Caracteristicile adezivilor de laminare determinate.....	133
5.3.1. Principii. Considerații generale.....	133

5.3.2. Metodologie.....	133
5.3.3. Rezultate experimentale.....	134
5.3.4. Concluzii.....	136
5.4. Determinări prin spectroscopie IR în cazul retenției solventului și a întârzierii folosit la tipărirea foliei și al variației rației de mixare.....	137
5.4.1. Cazul retenției solventului și al întârzierii folosit la tipărirea foliei.....	137
5.4.2. Cazul variației rației de mixare.....	138

## Capitolul 6

### **CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII, PERSPECTIVE ALE CERCETĂRII**

<b>CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII, PERSPECTIVE ALE CERCETĂRII</b> .....	139
6.1. Concluzii privind cercetările teoretice și experimentale, punctele critice în migrarea aminelor aromatice.....	139
6.2. Contribuții personale.....	142
6.3. Direcții viitoare de cercetare.....	143
Bibliografie.....	144
Anexa 1. Curba de calibrare spectrofotometru.....	153
Anexa 2. Concentrații în prima zi după laminare.....	154
Anexa 3. Concentrații a doua zi după laminare.....	156
Anexa 4. Concentrații a treia zi după laminare.....	158
Anexa 5. Concentrații a patra zi după laminare.....	160
Anexa 6. Concentrații a cincea zi după laminare.....	162
Anexa 7. Concentrații pentru 9 sisteme de laminare diferite.....	164
Anexa 8. Evoluția concentrației AA în 5 zile după laminare.....	166
Anexa 9. Evoluția concentrației AA în 14 zile după laminare.....	167
Anexa 10. Migrarea AA f(cantitate adeziv).....	168
Anexa 11. Cantitate AA f(grosime folie).....	169
Anexa 12. Cromatograma unei soluții de calibrare.....	170
Anexa 13. Cromatogramele 2,6-TDA, 2,4-TDA, 4,4'-MDA, 2,4'-MDA și 2,2'-MDA.....	171
Anexa 14. Timpul în care reticulează adezivul și folia nu se dezlipește..	174
Anexa 15. Îmbunătățirea timpului de reticulare prin creșterea temperaturii de stocare.....	175
Anexa 16. Variația cantității de adeziv funcție de vâscozitate.....	176
Anexa 17. Cantitatea de adeziv la temperaturi diferite și vâscozitate de 2000 Mpa*s.....	177
Anexa 18. Cantitatea de adeziv la temperaturi diferite și vâscozitate de 3500 Mpa*s.....	178
Anexa 19. Cantitatea de adeziv la temperaturi diferite și vâscozitate de 4400 Mpa*s.....	179
Anexa 20. Grafic cantitate de adeziv f(v de lucru).....	180
Anexa 21. Spectrograma IR în cazul reacției izocianatului cu alcoolii remanenți.....	181
Anexa 22. Spectrograma pentru exces polialcool.....	182



## ABREVIERI

AA – amine aromatice  
BOPP- polipropilenă biorientată  
CCW- rulare film laminor  
CE- Comisia Europeana  
CPA- poliamidă coextrudată  
CPP- polipropilenă coextrudată  
CW- derulare film laminor  
DAD- Diode array detector (detector de raza dioda)  
Desmodur- polizocianați  
EC- European Comission  
EVA- etilen vinil acetat  
EVOH- hidroxietilen vinil  
ER- erucamide  
FDA- Food and Drug Association(Asociația pentru controlul alimentelor și al medicamentelor)  
HDPE- polietilenă de înaltă densitate  
Herberts- denumire comercială adeziv laminare  
ISO- International Standard Organization(Organizația Internațională de Standarde)  
Liofol- denumire comercială adeziv laminare  
LDPE- polietilenă de joasă densitate.  
LLDPE- polietilenă liniară de joasă densitate  
LMG- limită de migrare globala  
LMS- limită de migrare specifică  
MDA- diamino difenil metanul  
NCO- grupare funcțională izocianat  
OL- oleoacidamide  
OPA- poliamidă orientată  
OPP- polipropilenă orientată  
OPS- polistiren orientat  
PA- poliamidă  
PAA- amine aromatice primare  
PC- policarbonat  
PE- polietilenă  
PET- polietilen tereftalat  
PETp- polietilen tereftalat tipărit  
PP- polipropilenă  
ppb- parts per bilion (părți pe miliard)  
PS- polistiren  
PUR- poliuretan  
Purbinder- denumire comercială adeziv laminare  
PVC- policlorura de vinil  
Texacote- denumire comercială adeziv laminare  
TDA- toluen diamină  
UE- Uniunea Europeana  
UV- ultraviolet

## LISTA CU TABELE

### Capitolul 2

- Tabelul 2.1. – Nivelele de migrare
- Tabelul 2.2. – Lista de verificare pentru ambalaje
- Tabelul 2.3. – Lista de verificare pentru selecția materialelor
- Tabelul 2.4. – Lista de verificare pentru tipărire și laminare
- Tabelul 2.5. – Lista de verificare pentru mediul de lucru

### Capitolul 3

- Tabelul 3.1. - Fraze risc substanțe utilizate în experiment
- Tabelul 3.2. - Tipuri de filme folosite în procesul de laminare

### Capitolul 4

- Tabelul 4.1. - Motoare electrice laminor
- Tabelul 4.2. - Date tehnice laminor
- Tabelul 4.3. - Date tehnice vâscozimetru Brookfield
- Tabelul 4.4. - Maxime de absorbție și toleranțe
- Tabelul 4.5. - Absorbția la o anumită lungime de undă
- Tabelul 4.6. - Absorbția soluției la lungimile de undă
- Tabelul 4.7. - Prepararea curbei de etalonare
- Tabelul 4.8. - Combinații între substraturi și sisteme de adezivi
- Tabelul 4.9. - Tabel rezultate probe.
- Tabelul 4.10. - Lungimile de undă ale aminelor aromatice determinate prin spectroscopie IR.

### Capitolul 5

- Tabelul 5.1. - Determinări cantitative ale adezivului de laminare la viteză constantă și vâscozități de 2000MPa\*s
- Tabelul 5.2. - Determinări cantitative ale adezivului de laminare la viteză constantă și vâscozități de 3500 MPa\*s
- Tabelul 5.3. - Determinări cantitative ale adezivului de laminare la viteză constantă și vâscozități de 4400 MPa\*s
- Tabelul 5.4. - Determinări cantitative ale adezivului de laminare de vâscozitate 2000MPa\*s, la viteză constantă și temperaturi diferite
- Tabelul 5.5. - Determinări cantitative ale adezivului de laminare de vâscozitate 3500MPa\*s, la viteză constantă și temperaturi diferite
- Tabelul 5.6. - Determinări cantitative ale adezivului de laminare de vâscozitate 4400MPa\*s, la viteză constantă și temperaturi diferite
- Tabelul 5.7. - Caracteristici fizico-chimice adezivi de laminare
- Tabelul 5.8. - Solvenții remanenți

## LISTA CU FIGURI

### Capitolul 2

- Fig.2.1. - Evaluarea riscurilor în cazul cernelurilor și adezivilor
- Fig.2.2. - Flux de informații cu privire la conformitatea pentru ambalajul care vine în contact direct cu produsul alimentar și materiile prime ale acestuia
- Fig.2.3. - Reticularea depinde de temperatură și umiditate
- Fig.2.4. - Puterea de lipire a 3 tipuri de adezivi diferiți, 4 probe la fiecare sistem
- Fig.2.5. - Cantitate mică de adeziv
- Fig.2.6. - Cantitate mare de adeziv
- Fig.2.7. - Folie cu zonă tipărită (b) și netipărită (a)
- Fig.2.8. - Reprezentare grafică pentru zonele cu putere de lipire diferită
- Fig.2.9. - Reglarea traseului foliei laminate pe role
- Fig.2.10.- Timp de contact folie/role încălzire
- Fig.2.11.- Mod de verificare al tensionării filmului
- Fig.2.12.- Poziționare incorectă role aplicare adeziv
- Fig.2.13.- Proprietăți optice diferite
- Fig.2.14.- Evoluția migrării adezivilor în timp
- Fig.2.15.- Amine aromatice

### Capitolul 3

- Fig.3.1. - Testul fotometric – intensitate de culoare
- Fig.3.2. - Mecanismul de reticulare standard
- Fig.3.3. - Mecanismul de reticulare inteligent cu 2 componente
- Fig.3.4. - Domenii de aplicare adezivi
- Fig.3.5. - Mecanism de reticulare inteligent
- Fig.3.6. - Sisteme PUR cu două componente
- Fig.3.7. - Gama de produse de ambalare flexibilă
- Fig.3.8. - Structurile NCO
- Fig.3.9. - Tratamentul Corona

### Capitolul 4

- Fig.4.1. - Metodica generală a determinării caracteristicilor fizico –chimice ale ambalajului și determinării migrării
- Fig.4.2. – Schema bloc – etapele desfășurării cercetărilor experimentale
- Fig.4.3. - Mașina de laminat
- Fig.4.4. - Derulare A,B
- Fig.4.5. - Rularea foliei
- Fig.4.6. - Unitatea de aplicare a adezivului
- Fig.4.7. - Unitatea de laminare
- Fig.4.8. - Vâscozimetrul Brookfield
- Fig.4.9. - Unitățile de dozare
- Fig.4.10. - Interior tanc de dozare
- Fig.4.11 - Balanța analitică
- Fig.4.12. - Echipament de protecție folosit la laminare
- Fig.4.13. - Mod de curățare al rolor laminor
- Fig.4.14. - Spectrofotometrul
- Fig.4.15. - Validarea spectrofotometrului Cary 50
- Fig.4.16. - Îndepărtarea foliei de pe rola pentru prelevare probă de folie
- Fig.4.17. - Prelevare probă

Fig.4.18. - Mod pregătire probe.

Fig.4.19. - Developarea probelor.

Fig.4.20. - Cuvă de cuarț cu drum optic de 10 cm.

Fig.4.21. – Mod prelevare mostre.

Fig.4.22. – Evoluția concentrațiilor aminelor aromatice.

## **Capitolul 6**

Fig.6.1. Influența unor componente ale filmului asupra migrării

Fig.6.2. Evoluția migrării izocianatului în cazul filmelor BOPP+PE și BOPP+BOPP

# Capitolul 1. NECESITATEA ȘI IMPORTANȚA TEMEI, OBIECTIVELE TEZEI

## 1.1. Importanța temei abordate

Abordare esențială este aceea cu referire la păstrarea nealterată a produsului ambalat atât din punct de vedere chimic, cât și microbiologic, orice alterare a aromei produsului, a esenței acestuia poate însemna un contaminant din ambalaj dacă nu este unul introdus din proces[12].

Exigențele pe care trebuie să le satisfacă ambalajele depind de tipul mărfii, de masa sa, de dimensiunile sale, de forma sa, de compoziția chimică și de riscurile de avariere inerente naturii sale. Ele depind, în afară de modul de transport, de condițiile de folosire a ambalajului (ambalaj cu o singură utilizare sau reutilizabil (reciclabil))[38].

Cum în industria alimentară au apărut în decursul anilor cercetări referitoare la migranții din ambalaj în aliment, care s-au dovedit a fi toxici sau nocivi pentru organismul uman și s-au stabilit limite de dozare și de migrare pentru aceștia, bineînțeles că vor fi studii care vor dovedi noi adevăruri despre substanțele aflate în uz, câteva din substanțele în cauză ar fi clorura de vinil, bisfenolul [101], polietilentereftalatul [96].

Modul de ambalare al pachetelor este în așa fel realizat încât unitățile ambalate nu vor deveni voluminoase. Scopul este asigurarea acestora atât din punct de vedere al siguranței cât și al eficienței acestora pe traseul de la producător la consumator, cât și al optimizării volumului ocupat.

Cum este cazul băuturilor carbogazoase ambalate în PET cu capac de PE, flacoanele sunt ambalate în folie termocontractibilă, iar baxurile stivuite pe paleți și înfoliate în folie stretch, un alt exemplu ar fi chips-urile, snacks-urile ambalate în primul rând în folie de PP tipărită și laminată, ulterior ambalate în cutii de carton, care se stivuiesc pe paleți înfoliați în folie stretch.

Dimensiunile ambalajelor trebuie să fie adaptate la dimensiunile europaletului ale cărui dimensiuni standard sunt (80x120 cm), mărimi convenite prin reglementările europene și considerente de marketing [36].

Principalele sisteme de ambalare pentru produsele alimentare.

Ambalaje:

- din hârtie și carton;
- din materiale textile
- din material plastic
- din sticlă
- metalice
- etichete.

Principalele sisteme de ambalare în acest moment în ordinea enunțării sunt cele din care rezultă ambalajele din material plastic, hârtie și carton, sticlă[32].

Primordiale sunt considerentele economice și cele legate de siguranța alimentelor deoarece din punct de vedere al capacității de producție nici un sistem de ambalare modernizat nu pune probleme în ceea ce înseamnă execuția.

În teză este expusă problema sistemelor de ambalare care au la baza ambalajele din material plastic.

La nivel mondial, pentru sistemele de ambalaje alimentare principalele tipuri de materie prima sunt polietilena, polipropilena și polietilentereftalatul [32], [29]. Avantajele sau dezavantajele unui sistem de ambalare bazat pe materie primă polimerică se bazează pe mai multe aspecte.

În primul rând timpul în care materia primă este introdusă în sistem și ajunge la finalitate depinde de componentele sistemului. Un manager al unui sistem de ambalare trebuie să dispună de mijloacele fixe pentru procesare în sensul că efectuarea etapelor necesită timpi de prelucrare sau păstrare [36].

Timpii de păstrare sunt o problemă în sistemele de ambalare dacă nu se face o programare precisă a etapelor, deoarece masele plastice posedă o anumită permeabilitate pentru gaze ceea ce conduce la reacții nedorite ale oxigenului și bioxidului de carbon cu produsele ambalate [11], [40]. Prin urmare este necesară o protecție suplimentară a produsului și aceasta se realizează prin laminare, acest fapt îmbunătățește proprietățile produsului prin protejarea față de UV, gaze și mărește durata de viață a acestuia și îi conferă prospețime [7], [81], [106].

Pentru a asigura un termen de valabilitate mai mare se mai folosește și modificarea atmosferei pachetului sau a mediului de stocare prin modificarea atmosferei cu ajutorul diverselor gaze [7], [48], [75].

Un important aspect al sistemului de ambalare pe bază de polimer este faptul că materia primă poate proveni dintr-o gamă variată de polimeri și poate fi adaptată ușor (la hârtie de exemplu).

Trebuie subliniate și aspectele ce țin de avantajele economice precum și cele referitoare la fiabilitatea sistemului polimeric de ambalare, aici trebuie punctată diversitatea și procesabilitatea extrem de eficiente.

Industria alimentară are de fapt la bază sistemul de ambalare bazat pe mase plastice, produsele alimentare livrate pe piața de larg consum sunt strâns legate de acest tip de ambalaje. Dintre produsele care se ambalează în materiale plastice enumerăm: lactatele, carnea, dulciurile, pâinea, sucurile, apa, snacks-urile.

Există speculații care susțin că sistemele pe bază de polimer sunt la începutul declinului, dar cum am menționat și anterior alimentele sunt strâns legate de acest sistem, eventual vor apare înlocuiri ale materialelor care nu intră în contact direct cu produsul, cum sunt foliile termocontractibile pentru bax sau pungile de PE.

Riscurile referitoare la siguranța alimentară ce pot apare în cazul sistemelor de ambalare cu mase plastice se refera în procentul cel mai mare la probleme de migrare, cum ar fi de exemplu componente polimerice ale materiei prime, ftalati [84], dar în cel mai întâlnit caz al migrării aminelor aromatice primare, un compus cancerigen, extrem de toxic rezultat în urma procesului de laminare al foliilor de PP, PE, alte riscuri apar în cazul termosudării, imprimării [28], dar și în cazul utilizării în componenta pachetului a deseului tehnologic, a materialului reciclat reintrodus în ambalaj [102], [113].

Privind riscurile și din alt punct de vedere descoperim că ne confruntăm cu aspecte legate de mediu, poluare (cazul apei contaminate cu derivați de plumb, deși există enzime care sporesc biodegradabilitatea polimerilor [82], și

există metode de reciclare sofisticate, nu se pune accent pe sistemul de reciclare, reutilizare deșeu plastic, contaminanți microbiologici cum ar fi Salmonella [27], [47], [86].

Teza va prezenta importanța cunoașterii tehnologiei de producere ale ambalajelor din material plastic, a cunoașterii și aplicării metodelor de analiză și determinare a migrării componentelor pachetului în aliment, a prevenirii și eliminării contaminării alimentului cu componentele pachetului.

## 1.2. Obiectivele tezei de doctorat

Ca urmare, a cercetărilor teoretice și experimentale a fost necesară efectuarea cercetărilor privind optimizarea sistemelor de ambalare pentru alimente în cazul folosirii maselor plastice, și stabilirea corelațiilor principale între parametrii de proces și funcționali ai fabricării ambalajelor precum și de evidențierea influenței principalilor factori asupra migrării componentelor pachetului în aliment.

Obiectivul principal al lucrării: analiza critică a sistemelor de ambalare care folosesc mase plastice în vederea optimizării efectelor asupra sănătății umane.

-Pentru îndeplinirea obiectivului principal al lucrării a fost necesară parcurgerea a tot atâtea obiective derivate:

-Elaborarea unui pachet de minime tehnice și tehnologice pentru procesul tehnologic de fabricație prin laminare a ambalajelor.

-Dezvoltarea unor metodologii pentru controlul migrării unor compuși toxici din ambalaj în aliment.

-Identificarea și evaluarea factorilor de influență ai procesului de migrare ai unor compuși toxici din ambalaj în aliment

-Analiza stadiului actual al tehnologiilor de fabricare a ambalajului alimentar asupra utilizării acestora (pregătire tipar, design, tipărire, laminare, debitare, ambalare aliment).

-Analiza stadiului actual al cercetărilor privind construcția și funcționarea sistemelor de laminare a ambalajului alimentar și sistemelor de testare a migrării aminelor aromatice în aliment.

-Elaborarea unor modele teoretice privind analiza migrării componentelor ambalajului alimentar.

-Elaborarea unor modele teoretice privind procesul de ambalare.

-Dezvoltarea unei metode de testare pentru analiza migrării componentelor adezivului de laminare.

-Studiu experimental privind migrarea aminelor aromatice din pachet în aliment, corelații cu tipuri de materiale folosite, parametrii de proces, factori de mediu, timpi de reticulare.

-Analiza experimentală alcoolii remanenți.

## **Capitolul 2. ASPECTE PRIVIND SISTEMELE DE FABRICAȚIE ALE AMBALAJELOR DIN MATERIAL PLASTIC**

### **2.1. Procesul de migrare globală a componentelor pachetului în aliment**

Odată cu creșterea numărului de ambalaje alimentare, migrarea componentelor ambalajului în aliment creează noi alerte și datorită scandalurilor iscate care au cauzat masive retrageri de pe piață a unor produse. Această lucrare reprezintă și un ghid de bună practică în ceea ce privește componentele ambalajului alimentar, modul corect de utilizare al componentelor ambalajului precum și de fabricare al ambalajului alimentar la modul cel mai sigur de utilizare în ceea ce privește siguranța alimentară.

Îngrijorarea pe piața de ambalaje alimentare privind migrarea globală este tot mai mare, de aceea am implementat în procesul de producție măsuri și proceduri care înlesnesc adaptarea la cerințele pieței de ambalaje [115].

Migrarea componentelor cernelurilor flexografice și adezivilor trebuie luată în considerare datorită următoarelor aspecte: Un risc poate exista când adezivii de laminare se află în apropierea alimentului în interiorul pachetului și unde nu există o barieră funcțională completă între pachet și conținut. Unde designul, producția și stocarea sau utilizarea includ un risc semnificativ de transfer nedorit de chimicale în produsul împachetat, este nevoie de minimizarea riscului prin utilizare unei bune practici.

Analiza atentă a riscurilor poate oferi o măsurare precisă a acestor riscuri, riscuri pe care le voi identifica și prezenta în acest capitol.

Ce este migrarea? Migrarea este transferul substanțelor din pachet în produsele împachetate.

Aceste substanțe pot să nu fie întotdeauna detectate prin testare organoleptică (miros sau gust), sau când sunt consumate, dar pot fi depistate în cantități mari în urma analizelor și testelor [34].

Cum măsurăm migrarea și în ce unități o exprimăm: Testarea migrării și analiza și garanția unor limite corespunzătoare se face de către producătorul de ambalaje prin intermediul unui laborator propriu sau prin alte laboratoare specializate. Aceste laboratoare trebuie să poată efectua teste de mare acuratețe prin cromatografie sau spectrofotometrie. Măsurând migrarea materialelor tipărite și laminate este mult mai complex decât a efectua niște teste de gust sau miros [63].

Migrarea este măsurată determinând identitatea, cantitatea de materiale care se transferă din mostra de ambalaj în mâncare. În realitate analiza probelor de aliment este mai sofisticată așadar simulânții alimentari sunt folosiți să imite natura alimentului.



Diferite modele sunt posibile (aria tipăriturii, cantitatea de stimulant, timpii de contact și temperatura) iar rezultatele sunt exprimate în mg/l, ppm, sau ppb sau în µg/kg [34].

Posibile surse de materiale care pot migra:

Rolele de presare:

- detergenți
- lipsă igienă
- contaminant

Cerneluri și adezivi:

- uleiuri minerale
- fotoinițiatori UV
- rășini
- uleiuri tehnice

Mediul de lucru:

- stocarea
- transportul
- temperatura ambiantă

Substratul:

- să fie din material adecvat
- termen de valabilitate respectat

Testarea migrării poate dura și câteva săptămâni datorită timpilor de preparare înainte și după perioada de migrare.

Ce nivel de migrare este acceptabil, tabel (2.1).

Determinarea unui nivel maxim de acceptabilitate al nivelului migrării este bazat pe profilul toxicologic al migrantului și în unele cazuri a disponibilității unor date toxicologice cunoscute. În toate cazurile migrarea substanței migrante trebuie identificată pentru a duce cu bine la capăt analiza riscurilor [112].

Tabelul 2.1. – Nivelele de migrare

Nivel măsurat	Descriere	Nota
< 10 ppb	Nivel fără efect	Chiar dacă nivelul migrării este mai mic decât 10 ppb (nivel care este considerat sigur), nu trebuie să fie detectabil vreun material cu potențial sau activitate cancerigenă.
10-50 ppb	Rezultatele testelor se evaluează	Se fac trei teste mutagene și toate trebuie să fie negative
>50 ppb	Evaluare completă a componentelor	Se face profilul toxicologic complet, și se cere aprobarea folosirii de către un expert, aceasta se întâmplă în cazul folosirii unui aditiv alimentar aprobat.

### Produsele cu "migrare scăzută"

Produsele folosite pentru aplicații de tipar, laminare cu migrație scăzută sunt consumabile cum ar fi: cerneluri, adezivi, soluții de spălare, întreținere, care sunt în așa fel create și testate pentru a avea o migrare minimă în timpul folosirii. În principal acestea sunt fabricate din materii prime care în condiții normale de lucru nu migrează [10].

În cazul unui produs cu aroma specifică cum ar fi înghețata[23], aroma acesteia și proprietățile nu se vor schimba în cazul materialelor cu migrare scăzută.

Migrarea poate fi asimilată și cu un miros specific sau un gust specific al alimentului [59], [62].

Sistemele "low odor" cu miros scăzut prin natura lor au proprietăți organoleptice reduse, precum și o migrare scăzută, iar acest fapt reprezintă o soluție de "buna practică" pentru a evita un impact organoleptic nedorit în pachet și de asemenea evitarea problemelor referitoare la riscuri de sănătate a consumatorului datorită chimicalelor utilizate în proces [53].

"Miros scăzut" și "Gust slab" sunt expresii care deja au fost bine înțelese în industria ambalajelor de mulți ani. Sunt metode și proceduri de testare atât pentru pachetele tipărite cât și pentru diverse componente ale acestora care conduc la respectarea cererii pentru produsul final: "pachetul"[43], [54].

Disponibilitatea materialelor cu o slabă migrare și utilizarea lor în procese nu presupune faptul că testele de miros și gust trebuie abandonate, și în nici un caz abandonarea testelor de migrare.

Migrarea depinde de timp, oricum sunt mulți factori care afectează rata de migrare, inclusiv tipul de aliment ambalat, temperatura de păstrare a produsului, natura materialului din care este produs pachetul [52].

#### **Substanțele care pot migra sunt:**

- solvenți, chimicale pentru spălări, curățări industriale
- uleiuri și gresanți
- plasticizatori din componența cernelurilor flexografie
- monomeri reziduali din plastic, cerneluri sau adezivi
- fracțiuni de cerneală sau adezivi rezultați în urma tratamentelor din proces sau a uscării
- componente cu masa moleculară mică din substraturi sau alte surse de materie primă pentru adezivi și cerneluri
- distilați hidrocarbonici, uleiuri minerale și esteri vegetali din compoziția cernelurilor convenționale
- materiale nereacționate în urma unui tratament UV necorespunzător [2], [15].

Pentru a asigura sănătatea consumatorului alimentului ambalat este necesar să îndeplinim toate rigorile controlului alimentar referitoare la pachetele care vin în contact direct cu alimentul [21], [24].

Producătorul de ambalaje trebuie să se asigure că migrația globală și migrația specifică sau alte limitări când sunt aplicabile nu trebuie depășite și se pot asigura prin următoarele aspecte:

- crearea unui design corespunzător produsului
- controlarea compoziției materiilor prime
- controlarea migrației materiilor prime
- utilizarea de bariere funcționale
- testarea directă sau intermediară a produselor finale
- controlul procesului (igiena).

#### **Elaborarea unui model de design poate fi descris în patru pași:**

##### **1. Pregătire tipar și design pachet**

- se specifică natura și tipul alimentului care se ambalează

- considerații referitoare la tipul materialului și procesul de conversie
- umplere, împachetare, stocare și specificații de distribuție
- înțelegerea cerințelor de ultim uz [115].

## **2. Selecția materialelor**

- riscul contaminării alimentului prin intermediul ambalajului
- portofoliul de design
- specificațiile tehnice ale cernelurilor, adezivilor, substratului
- parametrii de proces
- trasabilitate

## **3. Echipament de tipărire și management**

- întreținere, igienizare
- selecția consumabilelor
- curățarea și protocolul de schimbare a substratului
- practica de lucru

## **4. Depozitare, manipulare, transport**

- întreținere
- controlul mediului de depozitare
- învelire palet, paletizare
- managementul stocurilor și transportul [13], [52], [112].

### **Definițiile pachetelor**

Când se produc pachete, este de înțeles faptul că trebuie asigurată o calitate superioară a tipăririi, împreună cu o excelentă grafică, reproducție, și o manipulare ușoară care să satisfacă cerințele utilizatorului final.

Oricum când se analizează cum pachetul va fi utilizat, ies repede la iveală care sunt cerințele importante pentru o lucrare sau pentru alta.

Diferite tipuri de ambalaje necesită diferite soluții de design. Acele ambalaje care sunt corespunzătoare pentru produse alimentare necesită un anumit design, iar pentru produsele nealimentare, cum ar fi detergenți, cosmetice trebuie alt tip de design.

În principiu, orice pachet care constituie o unitate de vânzare pentru un consumator, este considerat ca fiind pachet primar, indiferent de numărul de straturi ale pachetului.

Prin intermediul acestei definiții, generic pachetele pot fi împărțite în diferite categorii, depinzând și de cum au fost proiectate să fie folosite, după cum urmează:

- Împachetare primară (Împachetare directă)

Pachete unde conținutul este în contact direct prelungit cu partea netipărită a acestuia

- Împachetare interioară primară

Unde un pachet din două componente a fost proiectat, și una dintre componente este în contact cu alimentul, iar partea interioară nu este tipărită și de obicei este din plastic.

- Împachetare exterioară primară

Este ambalarea externă a împachetării primare cu un material de obicei tipărit care nu vine în contact cu produsul, doar cu ambalajul [6], [69], [73].

Ambalaje nealimentare

Pachete care conțin produse ce nu sunt destinate consumului uman sau animal, dar se folosesc pentru produse de întreținere, chimicale etc.

### **2.1.1. Considerații despre potențialul migrației al componentelor ambalajului la concepție și design.**

Cernelurile, aditivii, și adezivii, chiar fără o specificație clară, nu trebuie în nici o circumstanță să vina în contact cu alimentul [2].

Prin urmare materialul trebuie să fie tipărit într-o așa manieră încât la confecționarea pachetului, cerneala și alte depuneri să nu ajungă în interiorul pachetului.

Designul trebuie să fie potrivit scopului sau, care este potrivit cerințelor alimentare, și sunt solicitate anumite informații care trebuie cunoscute.

Succesul este asigurat dacă toate etapele intermediare de fabricare ale pachetului sunt bine legate și controlate.

Natura încărcăturii pachetului dictează tipul de materiale pentru substrat, cerneala, aditivii.

Oricum fiecare pachet este diferit, așadar rezultatele pot fi diferite în concordanță cu riscul perceput al transferului materialului din pachet în aliment și proprietățile barieră ale materialelor de ambalare folosite [31].

Proprietățile ambalării la final sunt de asemenea importante, o ambalare a unor produse încălzite, cum ar produsele extrudate din cereale, lichidele calde cresc evident riscul migrării [59].

Cantitatea de cerneală uscată de pe un ambalaj este foarte mică și se încadrează în intervalul 1-3 g/m<sup>2</sup> și constă în totalul cernelurilor utilizate precum și al aditivilor, solvenților folosiți. Cantitatea de adezivi folosiți la laminare se încadrează în intervalul 1,5 – 4 g/m<sup>2</sup>. Iar aditivii în substrat pot să fie în concentrații de 1-3 %.

Acolo unde există riscul ca după tipărire, cerneala să poată fi preluată pe partea cealaltă a substratului și introdusă în aliment, se impune folosirea unui al doilea substrat de protecție.

Există cazuri când, în loc de un substrat se folosesc lacuri sau ceruri speciale care împiedică cerneala să se desprindă și să fie preluată de cealaltă parte a substratului.

Desprinderea cernelii poate fi evitată prin respectarea parametrilor de proces ai tipăririi, cum ar fi viteza de lucru, timp de uscare, temperaturi tunel uscare, combinații corespunzătoare ale aditivilor cu solvenții și cernelurile, respectarea procedurilor și instrucțiunilor specifice. Atunci când sunt folosite sprayuri, pudră sau cerneluri pe baza de ulei sau apă, aditivii pot reduce riscul migrării. Cu cernelurile UV și aditivi se obține cea mai bună întărire a acesteia. Reducerea temperaturii în cadrul stivei, reduce de asemenea și riscul apariției migranților volatili, care ulterior pot fi evacuați prin ventilarea stivei. Reducerea presiunii în cadrul aceleiași stive poate fi de asemenea benefică și se realizează creând stive de dimensiuni mai mici [20], [42]. În tipărirea cu role, asigurarea unui maxim de uscare sau menținerea temperaturilor cât mai jos posibil înainte de derulare poate ajuta la reducerea riscului desprinderii unor fracțiuni de cerneală. În practică scăderea tensiunii materialului ce urmează a fi tipărit se face pentru a reduce tensionarea filmului tipărit în rola finală și în acest mod se evită și preluarea cernelii pe cealaltă parte a materialului.

În cazul flacoanelor PET care sunt sigilate cu capace HDPE, există posibilitatea migrării în lichid a componentelor capacelor, precum și influențarea proprietăților organoleptice [119].

Un pachet finalizat are în compoziția sa 97% substrat, 0,5 % cerneală, și 1,5 % aditivi și adezivi. În consecința acestui fapt, substratul joacă rolul cel mai

important atât în ceea ce privește caracteristicile organoleptice cât și performanța pachetului în ceea ce privește migrarea [80].

### **Tipărirea directă a cartonului presat.**

În circumstanțe normale, tipărirea în interiorul pachetului trebuie evitată. În cele mai multe cazuri acest fapt nu este dorit datorită faptului că substratul de carton nu este protejat prin vreo peliculă sau alt substrat, dar există o presiune din partea marketingului de a introduce tot felul de mesaje tipărite pe partea interioară a pachetului, reprezentând oferte și promoții, pentru a submina concurența. Orice tipărire intenționată pe această parte a ambalajului crește riscul migrării punând în pachet în contact direct cu alimentul acea cerneală cu care este tipărit mesajul. În plus cerneala va penetra partea de interior a pachetului mai mult decât partea exterioară care este proiectată să fie tipărită. Când se tipărește pe partea fără tratament, o parte din cerneala se deplasează în masa cartonului rămânând acolo gata oricând de un transfer și migrație. Cerneala parțial uscată crește foarte mult riscul migrării și poate produce modificări organoleptice ale produsului [88].

Dacă tipărirea inversă nu poate fi evitată, folosirea cernelurilor și aditivilor de migrație scăzută este strict recomandată și locația cernelii pe pachet. Mai mult, trebuie ținut cont de faptul că la o arie tipărită mai mică și riscul de migrație este mai mic. Tipăritura trebuie să întotdeauna să fie uscată. Unele substraturi oferă și două părți de tipărire, care ajută să depășim problemele de absorbție a cernelii și a aditivilor și să se reducă riscul migrației.

### **Cerneluri pentru contact direct**

În situații rar întâlnite tipărirea pe pachet este în cu bunurile ambalate. În aceste circumstanțe, trebuie luat în calcul faptul ca tipărirea trebuie să se execute cu cerneala corespunzătoare contactului cu alimentul. Aceste cerneluri sunt aprovizionate de specialiști în domeniu care la rândul lor oferă conformitate pentru cernelurile produse cu legislația în vigoare.

### **Pachete care se încălzesc în cuptor cu gaz sau microunde**

În ultimii ani s-au dezvoltat niște ambalaje cheie pentru industria alimentară și anume acele ambalaje pentru mâncărurile gata preparate care se încălzesc la microunde și la cuptor și încălzirea are loc în ambalajul acestora, original. În ultimul timp piața acestor mâncăruri gata preparate este în creștere rezultând și o cerere mai mare a ambalajelor de acest tip, dar tocmai datorită acestui fapt apar noi îngrijorări despre designul acestor pachete ce au particularități cu risc major pentru migrație în timpul procesului de coacere / încălzire [54], [22].

Întotdeauna exista cerințe minime obligatorii pentru asigurarea siguranței clientului, atunci când se face selectarea materialelor pentru împachetare. Un proces adițional de coacere efectuat asupra pachetului face ca cerințele pentru rezistența/ calitatea acestuia să fie mai mari. Alimentele ambalate în cutii sau caserole, destinate a fi încălzite în cuptorul cu microunde trebuie să respecte o serie de condiții, incluzând:

- proximitate a tipăririi față de aliment
- timp îndelungat de stocare( termen de valabilitate mare)
- o mare varietate de temperaturi de coacere / încălzire
- expunerea la temperaturi mai mari de 200 grade Celsius la coacerea în cuptor

- încălzire locală în cuptorul cu microunde, în cazul în care mâncarea se află în apropierea unui punct sensibil de migrare al ambalajului [97], [98], [113].

În aceste condiții trebuie oferită o mare atenție designului pachetului și selecției materialului, din momentul în care exista un potențial risc de migrare din pachet, datorat temperaturilor mari care pot fi alternate în timpul coacerii cu microunde sau cuptor.

Potențialii migranți ar fi produse ale descompunerii termice din pigmenți, componente volatile din cerneala și aditivi, componente cu masa moleculară mică a cernelii, aditivilor, adezivilor, și a substratului și produse secundare din procesul de tratare UV. Pentru a minimiza riscului se alege cu atenție cernelurile și aditivii cu migrare scăzută care sunt recomandați pentru aceste procese.

Mai mult, prin minimizarea cantității de cerneală de pe ambalajul final, se reduc și riscurile [56], [57], [61].

### Selectarea culorilor cu atenție.

Este bine cunoscut faptul că nu toate culorile sunt aplicabile la temperaturi înalte și doar acelea care sunt pe bază de pigmenți care sunt stabili la temperaturi mari sunt recomandați.

Chiar și așa expunerea la o temperatură în jur de 200 grade Celsius în perioade care depășesc 30 minute ar trebui evitate. Aditivii de joasă migrație sunt folosiți în amestec cu cernelurile pentru a controla proprietățile de alunecare și protecția tipăriturii care sunt necesare.

În unele cazuri legăturile punte pot fi folosite, dar aditivii pe baza de apă ar trebui evitați pentru ca aceștia amândoi se pot fracționa la temperaturi mari.

### Riscuri întâmplătoare

Există puține riscuri întâmplătoare în urma utilizării cernelurilor, dar la produsele tipărite cu cerneală neagră care este un produs pe baza de pigment negru de carbon, există un risc în momentul introducerii pachetului în cuptorul cu microunde [22]. În acest caz al cernelii negre se poate folosi un înlocuitor, un amestec tricromatic (cyan, magenta, yellow) [56], [57].

Tabelul 2.2. - Lista de verificare pentru ambalaje

Subiect	Rațiuni	Verificare
Definirea pachetului ce trebuie ambalat	Identificarea cerințelor pentru pachet	Deținătorul de Brand comunică informațiile corespunzătoare (cum părătorul de cerneală)
Împachetarea indirectă (care nu vine în contact cu produsul)	Definirea cerințelor materialelor și selecția acestora	Determinarea dacă în bunurile împachetate sunt susceptibile să migreze componente ale ambalajului
Portofoliul furnizorului de ambalaje	Furnizează designerului de ambalaj informații referitoare la cerințele de împachetare	Detalierea elementelor esențiale, incluzând tipul substratului și elementele de decorare grafică
Au alimentele	Conținut ridicat de	Înțelegerea

ambalate caracteristici specifice care necesită considerații speciale	zahăr, grăsimi, fibre, drinks, care dintre acestea au potențial mai mare de a atrage o migrare.	caracteristicilor alimentelor și riscul asumat în comparație cu tipul de ambalaj ales.
Va fi în vreun fel alimentul contaminat de ambalajul primar, cu care intra în contact direct?	Proprietăți barieră ale materialului prin care se face contaminarea, selecția cernelurilor și a aditivilor	Definește conținutul de material și asumarea riscului pentru bariera de migrare.
Cum vor fi produsele tipărite și asamblate?	Se face selecția unor cerneluri corespunzătoare, aditivi și adezivi și o declarație de asumare a riscului în timpul procesului	Efectuarea unei declarații de risc bazată pe cunoștințele construcției pachetului și a mediului de lucru.
Exista tipărire pe reversul pachetului?	Aduce cerneala și aditivul în proximitate cu alimentul ambalat. Crește riscul migrării și suprafața substratului poate să nu fie propice tipăririi	Minimizarea cantității de cerneală și asigurarea unui plasament pentru minimizarea riscului migrării. Întotdeauna folosiți cerneluri cu migrare scăzută.
Cerneală sau aditivi pe rolele de aplicare adezivi	Cernelurile cu uscare neconvențională trebuie să fie depuse în așa fel încât să se evite transferul sau suprapunerea acestora pe reversul pachetului. Adezivii pot de asemenea să determine o astfel de migrare.	Tratarea cu mare atenție a descompunerii designului.
Pachete se încălzesc în cuptor cu gaz sau microunde?	Identificarea cerințelor specifice produsului	Cerneluri de o rezistență mare la temperatură și migrare precum și folosirea unor adezivi corespunzători.

### **2.1.2. Selecția materialelor pentru ambalare**

Selecția materialelor depinde de natura alimentului ambalat și este o responsabilitate a procesatorului care tipărește și laminează aceste produse [2].

Selecția materialelor depinde foarte mult de cerințele consumatorului final. De exemplu trebuie să știm dacă produsul este pentru consumul uman și dacă pachetul este unul primar sau secundar, dacă produsul ambalat este în contact direct și prelungit cu ambalajul, în contact direct cu partea tipărită sau nu și alte multe aspecte. De aceea producătorul de ambalaje trebuie să se asigure în conformitate cu legislația și să asigure o trasabilitate perfectă pentru identificarea neconformităților.

### **Cerneluri și aditivi de joasa migrare și cu reacție la UV**

Acestea se bazează pe proprietatea materiilor prime incluzând oligomeri și polimeri de masa moleculară mare, împreună cu polimeri fotoinițiatori, care sunt multifuncționali și fără migrare. Formulațiile sunt 100 % solide și:

- trebuie evitată folosirea materiilor prime de joasă masă moleculară, inclusiv solvenții
- folosirea obligatorie a fotoinițiatorilor
- reticulare rapidă datorată densității mari a materialului.

### **Reticularea prin iradiere cu fascicul de electroni**

Principiile de reticulare sunt asemănătoare cu cele de la reticularea UV, dar se face o selecție cu atenție sporită a materialelor care oferă o reticulare bună prin iradiere cu fascicul de electroni. Diferența cheie este însă faptul că formulația nu conține fotoinițiatori pentru ca energia furnizată de iradiere cu fascicul de electroni este suficientă pentru a face posibilă reticularea. Reticularea are loc de obicei într-o cameră inertă, atmosferă de azot, preferată când se ambalează alimente.

### **Cerneluri oleorășinoase proiectate pentru ambalajele alimentare**

Acestea sunt în mod normal bazate materii prime care au la baza în special rășini modificate, poliesteri cu masă moleculară mare sau derivați vegetali. Spre deosebire de reticularea UV, unde în procesul de formare a legăturilor este folosit să blocheze potențialii migranți, cernelurile convenționale proiectate pentru ambalajele alimentare sunt bazate pe o masă moleculară mare, puncte mari de fierbere, care în circumstanțe normale nu migrează. Aceste cerneluri sunt recomandate acolo unde aplicația nu cere o performanță în ceea ce privește migrarea.

Notă: Procesul de uscare oxidativă folosit pentru cernelurile cu migrare ridicată, pot cauza apariția unor produse secundare prin oxidare, iar cernelurile convenționale de joasă migrare nu necesită o uscare oxidativă [60].

### **Aditivi de joasă migrație pe bază de apă**

Sunt special creați pentru uzul în combinație cu cernelurile convenționale și cele cu reticulare UV. Aceste formulații evită folosirea ingredientilor care au fost identificați ca și potențiali migranți. Aditivii pe bază de apă sunt fabricați în special din polimeri selectați dar conțin și solvenți, agenți de alunecare, aditivi anticoroziune, antimicrobieni, în măsură să fie totalmente eficienți. În selecția tuturor materiilor prime pentru a menține o performanță înaltă, principalul criteriu este o migrație scăzută.



Tabelul 2.3. - Lista de verificare pentru selecția materialelor

Subiect	Rațiuni	Verificare
Ambalaj nealimentar	Este disponibilă o gamă variată de variante în funcție de uzul final	Nu exista cerințe specifice pentru ambalajele nealimentare, legislație.
Pachet primar?, este mâncarea în contact prelungit cu partea netipărită a ambalajului?	Nevoia de a minimaliza riscul migrării, exemplu suc, lapte ambalat în carton.	Întotdeauna să fie o aplicație cu o joasă migrare.
Ambalaj primar exterior de învelire sau ambalaj indirect	Alegerea cernelii, adezivilor depinde de la ce altceva mai este utilizat în construcția pachetului	Verificarea compoziției și a proprietăților ambalajului indirect.
Ambalaj primar interior care are proprietăți barieră cunoscute ca fiind absolute	Dacă nu există nici un risc de migrare din alte surse, ar trebui folosite cerneluri standard cu miros slab	Confirmarea proprietăților bariera și analiza riscurilor. Selectarea cernelurilor și a adezivilor corespunzător
Ambalaj primar interior cu proprietăți bariera necunoscute.	Există riscul ca migrarea să depășească limitele impuse prin regulament, pentru cerneluri și adezivi	Se folosesc adezivi și cerneluri de joasă migrare sau se testează condițiile de uz, analiza rezultatelor și selectarea furnizorilor.
Stratul interior <u>nu</u> are proprietăți barieră cunoscute	Selecția cernelurilor și adezivilor depind de testarea acestora, precum și de analiza de risc	De cele mai multe ori sunt utilizate cerneluri și adezivi de migrare scăzută
Stratul interior are proprietăți bariera cunoscute	Acest scenariu deschide mai multe opțiuni în selecția adezivilor și cernelurilor	Să ne asigurăm că produsele folosite oferă nivele de contaminare sub nivelul limitelor reglementate, Teste care să confirme conformitatea condițiilor de folosire ale cernelurilor și adezivilor înainte de tipărirea comercială.
Pachetul conține alimente care vor fi gătite în cuptorul cu gaz sau cu microunde	Necesită cerneluri și adezivi speciali	Produse de joasa migrare bazate pe pigmenți termorezistenți. Adezivii și aditivii trebuie aleși cu mare atenție. Cartoanele care conțin substanțe neidentificate nu se folosesc.
Pachetul va conține tipărire pe interior	Riscul mare de migrare crește datorită apropierii cernelii de aliment. Substratul poate să nu fie potrivit pentru tipărire	Se minimizează cantitatea de cerneala, și se asigură un plasament pentru design pentru a minimiza riscul migrării. Întotdeauna se folosește o cerneală de migrare scăzută. Se verifică compatibilitatea substratului.
Cerneala sau aditivi, vor veni în contact cu produsul	Cerneluri pentru tipar, care pot să nu fie destinate contactului direct cu alimentul	Se procura și utilizează produse specializate, cum sunt cernelurile comestibile.

### Barriere absolute

Exemple de bariere absolute: sticle, doze de metal, pachete de carton care conțin un strat continuu de aluminiu, unele filme, de exemplu: PET, BOPP, pot avea proprietăți barieră în funcție de grosimea filmului. În general filmele olefine, cum ar fi cele fabricate din LDPE și HDPE, tratate Corona au proprietăți bariera slabe pentru majoritatea chimicalelor care migrează, chiar dacă acestea funcționează foarte eficient ca și bariere împotriva umidității[87]. Alternativa este

să tipărim și să laminăm cu produse standard de migrare joasă sau fără migrare. Este esențial ca alimentul ambalat să fie testat dar în diferite situații este foarte dificil, pentru că se folosesc migranți specifici pentru diverse alimente. În general rezultatele pentru acest tip de testare sunt raportate ca și migrare globală, reprezentând totodată cel mai rău scenariu [51], furnizând informații pentru analiza de risc. Testul este recomandat să fie efectuat în laborator extern fabricii, pentru a elimina orice dubii.

### **Interpretarea testelor de migrare**

Odată ce rezultatele testării sunt primite este necesară o evaluare atentă a acestora, pentru a înțelege ce a fost de fapt testat, pachetul însuși (partea tipărită sau netipărită) sau întreg pachetul așa cum va fi el utilizat .

Aceste informații sunt esențiale, deoarece rezultatele ar putea să ne ducă către piste greșite depinzând și de felul în care rezultatele sunt calculate. În particular testele făcute pe partea netipărită a pachetului primar sunt un bun indicator pentru analiza de risc, dar același test efectuat pe materialul primar exterior de învelire poate da informații despre nivelul de material care este disponibil să migreze, însă nu este reprezentativ pentru ambalajul interior deoarece nu vine în contact cu alimentul, ci doar prezintă o imagine despre cât de mare este migrarea în cazul utilizării unor substanțe necontrolate.

Rezultatele migrării sunt de obicei raportate în conformitate cu un model standard, care presupune ca un kilogram de mâncare este ambalat în 600 cm<sup>2</sup> de material tipărit. Calculând conform acestui model putem ajunge la rezultate eronate dacă pachetul are o suprafața tipărită mai mare, grosime diferită, adezivi de laminare cu proprietăți diferite sau dacă alimentul nu are aceeași suprafață de contact [104].

Un exemplu ar fi la cutia normală de cereale care conține 500 grame de aliment și care este dozată în pachete de 2000 cm<sup>2</sup>, riscul migrării este prin urmare mai mare de 6 ori decât în cazul metodei standard. În funcție de proprietățile ambalajului interior, poate crește riscul migrării în funcție de schimbul cernelurilor și a adezivilor, astfel încât pachetul să nu mai fie considerat în conformitate cu regulamentele care impun limite de migrare. Precum orice caz de ambalare este diferit, analiza riscurilor este necesară pentru producerea ambalajului în siguranță, [5], [17], [20], [41], [50], [100].

### **Responsabilități**

Este responsabilitatea designerului pachetului, a tipografilor, laminatorilor și a celor care intervin în fabricarea pachetului și a distribuitorilor produselor să se asigure că acesta respectă toate regulamentele și legislația referitoare la criteriile de selecție ale materialelor destinate fabricației pachetelor. Producătorii de cerneluri și adezivi sunt obligați să formuleze rețete ale acestora în așa fel încât produsele să evite orice migrare prin ambalaj sau din ambalaj către aliment. Producătorul de ambalaj care tipărește și folosește adezivul de laminare este direct responsabil pentru procesul de fabricare și respectarea normelor referitoare la ambalajele alimentare.

### **Simulanți alimentari**

Simulanți alimentari care sunt descriși în directivele europene și sunt destinați și potriviți pentru testarea materialelor ce vin în contact cu alimentul, depinzând și de natura alimentului ce va fi ambalat sunt:

- soluție 3 % acid acetic, pentru a simula mâncăruri

- soluție de etanol în diverse concentrații, 10-15%, pentru snacksuri, napolitane, de 20% în cazul simulării băuturilor cu transparență, 50% pentru produse lactate, 95% pentru produse grase
- izooctan 100 %
- ulei de măsline, care reprezintă toate produsele pe baza de uleiuri vegetale
- poli (2,6- difenilfenilen oxid), este o rășină polimerică foarte poroasă care este folosită ca stimulant în mod special pentru mâncăruri uscate, deoarece este un foarte bun absorbant pentru materialele volatile și semivolatile.

Metodele analitice pentru a separa, detecta și identifica migranții includ în mod special cromatografia de gaz și lichid cromatografia, cu o varietate de detectori incluzând spectroscopia UV și spectroscopia de masa. Rezultatele sunt de obicei calculate în conformitate cu o procedura standard, [104], [107], [108], [109], [110].

### 2.1.3. Managementul tiparirii si laminarii

Dacă o mașină de tipar sau laminare este destinată să realizeze produse de o joasă migrare, aceasta este o soluție ideală și oferă câteva avantaje:

- Reducerea timpului de schimbare role
- Reducerea timpul de curățare
- Reducerea deșeurilor
- Permite o desfășurare a muncii optimizată.

Oricum în circumstanțe normale acest fapt are importanță deoarece poate influența proprietățile de migrare ale materialului tipărit.

Cantitatea de material contaminant din mașina de tipărit, sau laminat poate afecta indirect proprietățile de migrare. Prin urmare întreg procesul de proiectare de la concepție design, selecție material și până la mediul în care se tipărește, precum și mediul în care se laminează, trebuie să fie corespunzătoare.

Producția de tranziție de la migrare normală la migrare scăzută trebuie să respecte următoarele principii:

- Instruirea completă a operatorilor cu obiectivele, și riscurile potențiale
- Golirea cernelurilor a adezivilor de pe conducte după oprirea mașinii
- Curățarea mașinii și a cilindrilor de aplicare
- Curățarea cuțitelor
- Se verifică dacă toate materiile prime sunt destinate migrării scăzute
- Dacă există cerință specială se folosesc materii prime doar de la un singur furnizor
- Se verifică dacă plăcile de aplicare a designului nu sunt contaminate
- Se ambaleză corespunzător rola finală.

Tabelul 2.4. - Lista de verificare pentru tipărire și laminare

Subiect	Rațiuni	Verificare
Tipografia, laminorul nu sunt contaminate cu substanțe care pot influența negativ migrarea	Urme de material din cerneluri utilizate anterior, sau aezivi pot migra în noile materii prime introduse în sistem	Dezvoltarea unei proceduri de spălare și curățare a cilindrilor, conductelor, care pot fi contaminate.
Plăcile flexografice(matrițele)	Plăcile flexografice(matrițele) absorb materiale care la o alta tipărire vin în contact cu noua cerneală	Asigurarea curățeniei, recondiționarea cu cerneluri proaspete, spălarea cu solvenți specifici a plăcilor.
Aniloxi (cilindru cu faguri care preia cerneala din tanc și o depune pe placa flexografică)	Celulele anilox pot reține materiale din tipărire anterioară la fel ca și plăcile	Asigurarea că aniloxii sunt curățați corespunzător. Unde este posibil pentru lucrări speciale să se folosească aceiași aniloxi
Utilizarea chimicalelor pentru mentenanță	Toate materialele care au potențial migrant și care rețin mirosul	Verificarea literaturii de specialitate a furnizorilor de substanțe de mentenanță. Asigurarea unei bune curățări după utilizarea acestora
Utilizarea uleiurilor și lubrifianților	De obicei bazate pe materiale hidrocarbonice, deci cu potențial de migrare	Verificarea dacă vreunul din uleiuri sau lubrifianți se amesteca cu substanțele folosite în proces
Solvenți, întârzietor, aditivi	Pot exista solvenți remanenți în cerneală care să influențeze ulterior migrarea	Utilizarea unor temperaturi de uscare și dozare corectă a acestora.

#### 2.1.4. Manipulare, transport și stocarea pachetelor, activități colaterale tipăririi și laminării care pot contribui la contaminarea acestora

Trebuie luat în considerare faptul ca sunt necesare proceduri de păstrare și manipulare ale pachetelor tipărite.

##### Evitarea mirosurilor puternice în toate zonele de stocare

Sunt diverse perioade de așteptare în diverse faze ale proceselor producției pachetelor. În fiecare etapa se efectuează o analiză de risc pentru a găsi potențialele surse de contaminare și se iau măsurile corespunzătoare.

Hârtia și cartonul sunt mai receptive decât filmele din material polimeric și foarte receptive la materialele volatile și migrante. De aceea condițiile de păstrare trebuie să nu depășească o umiditate de 60%, o umiditate mai mare creează condiții ideale pentru creșterea microorganismelor, iar păstrarea în înveliș de plastic ajută la evitarea expunerii pachetului la substanțe migrante volatile rezultate din alte procese în derulare cum ar fi tipărire, spălarea cu solvenți.

Pe traseul de la punctul de livrare din tipografie și până în depozit pachetul este expus posibilei contaminări prin aer sau alți poluanți cum ar fi gazele stivuitoarelor. Un audit de proces referitor la potențialii migranți, poate ajuta la

implementarea măsurilor corective și preventive pentru evitarea contaminării pachetului în producție [80].

### **Curățarea pardoselii**

Este recomandată spălarea pardoselii, și ventilarea aerului, precum și folosirea exhaustării unde este cazul.

Învelirea în folie a roloilor de pachete tipărite previne oarecum contaminarea cu praf a acestora dar nu previne în totalitate contaminarea cu substanțe volatile.

### **Vopsirea infrastructurii**

Se face o alegere a cernelurilor, vopselelor, și solvenților pentru a evita posibila contaminare cu solvenți sau produse secundare ale oxidării vopselelor care pot da reacții adverse și pachetul în toate stadiile de producție. Acolo unde se folosesc vopsele de mare rezistență este bine ca înainte de folosirea zonei respective să se asigure o buna ventilație a acesteia. Unele vopsele au specificații clare pentru aplicațiile sensibile cum ar fi cele din industria alimentara, inclusiv referitor la diluanți și metodele de aplicare.

### **Fumul și poluarea**

Fumul rezultat din arderea gazelor de stivuitor folosit la manipulare, mai ales dacă acesta funcționează cu motor diesel și nu electric sau cu gaz are un impact negativ asupra mirosului pachetului dacă acesta nu este bine protejat. Trebuie folosit pe cât posibil un stivuitor/ transpalet electric. Hidrocarburile rezultate din combustibili fosili sunt problematice pentru o potențială migrare sau transfer. Fumul rezultat conține hidrocarburi arse incomplete, și compuși sulfurici cu potențial semnificativ în performanța migrării.

### **Migrarea depinde de timp și de temperaturi**

Dacă există potențiali migranți în pachet , atunci riscul unui transfer nedorit va crește odată cu timpul.

Acesta poate fi un factor, timpul poate avea în două rezultate: materialele volatile sunt eliminate din pachet, dar dacă mediul de păstrare nu este corespunzător atunci pachetul va absorbi substanțe volatile.

Un alt factor determinant al migrării este temperatura, migrarea volatilă crește de două ori cu fiecare creștere a temperaturii de 10°C. Materialele cu presiune semnificativă a vaporilor la temperatură normală sunt predispuse la migrare.

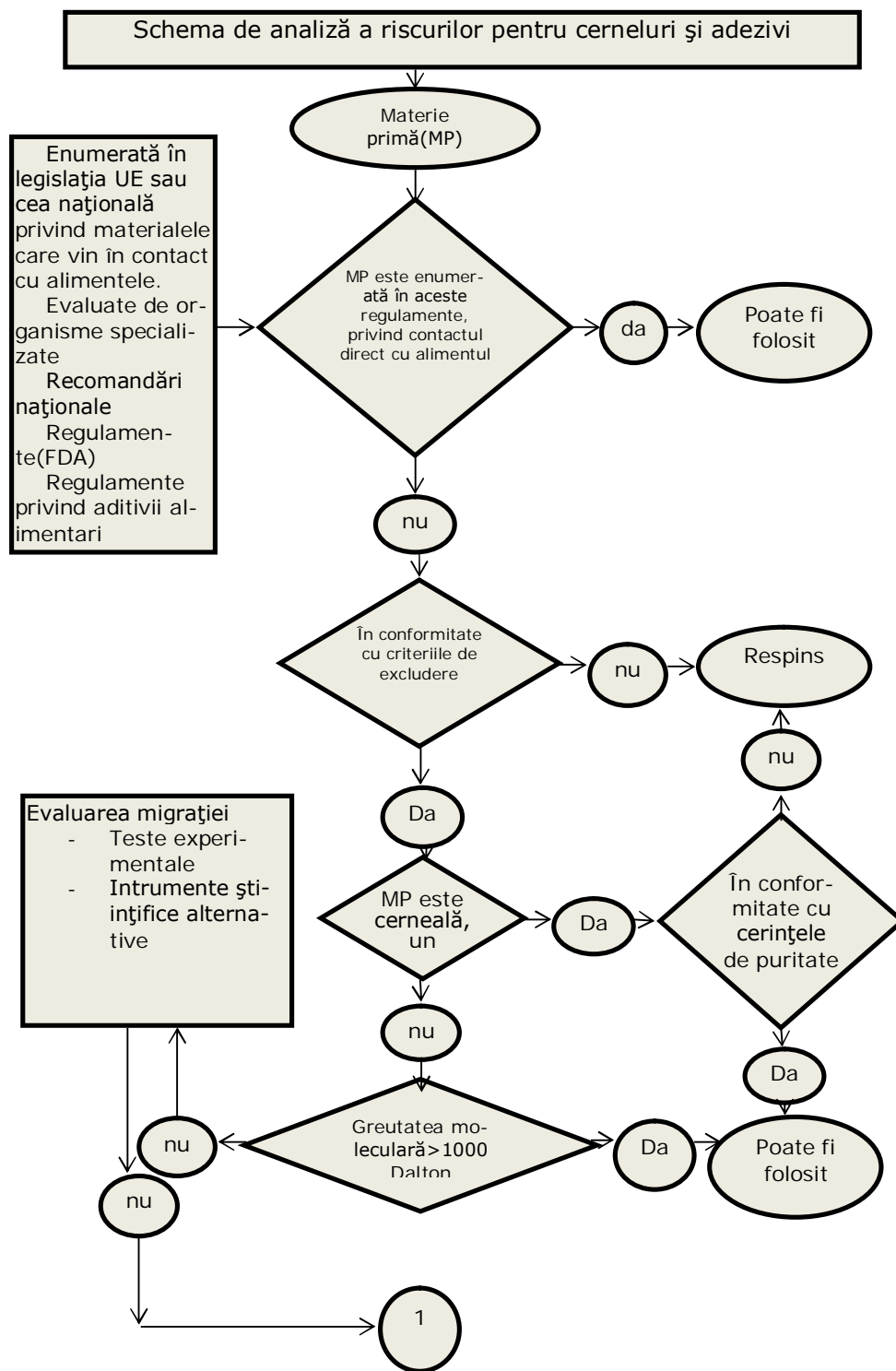
Produsele intermediare ale pachetelor, necesită să fie transportate și ambalate la temperaturi normale. Menținând temperaturi stabile și normale în timpul întregului proces, nu este important doar pentru integritatea pachetului dar de asemenea pentru minimizarea migrării [30], [77], [81].

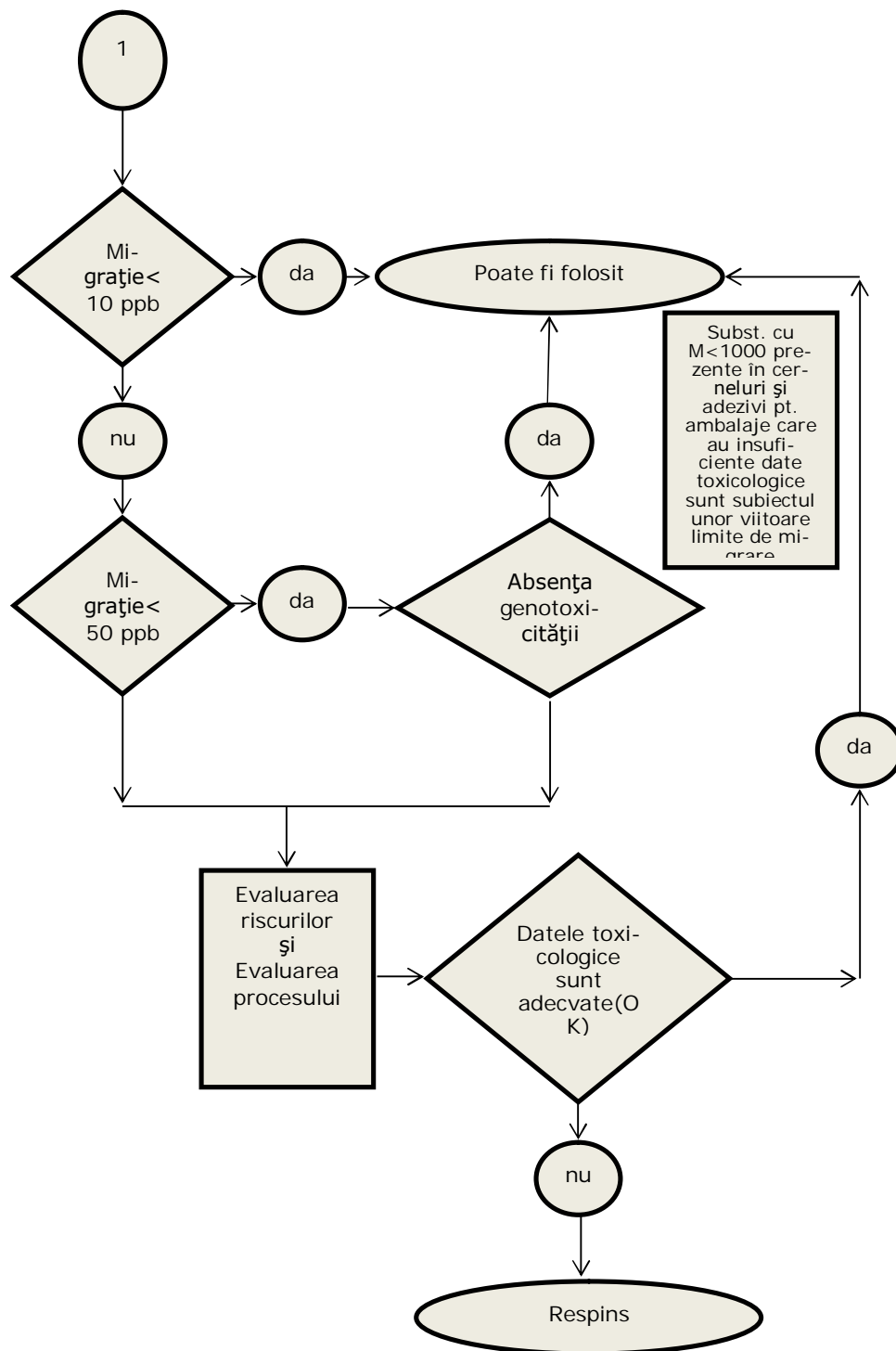
Tabelul 2.5. - Lista de verificare pentru mediul de lucru

Subiect	Rațiuni	Verificare
Curățenie	Evitarea materialelor contaminate	Asumarea unor norme de bună practică
Depozit	O vasta varietate de materiale pot sa fie stocate, incluzând solvenți volatili și alte elemente cu risc de contaminare	Revizuirea condițiilor de stocare și segregarea materialelor care reprezintă un risc
Stocarea substratului	Substrate, în special cel din carton poate absorbi foarte rapid componentele volatile	Minimizarea expunerii la mediul de lucru până la utilizarea finală
Transport	Fumul rezultat de la mașini poate fi absorbit în substrat. Șarje de materiale diferite încărcate în aceeași mașină pot reprezenta un risc de contaminare	Analiza riscurilor și asigurarea folosirii materialelor corespunzătoare
Praf din mediul de lucru, proces în desfășurare	în aer pot fi transportați contaminanți și să afecteze proprietățile de joasa migrare, de asemenea să afecteze tipărirea	O igiena corespunzătoare a mediului de lucru, aer recirculat prin filtru
Paleții	Taninurile și rășinile din lemnul paleților ajunse în contact cu ambalajul pot contamina mirosul.	Asigurarea unei separări între lemn și pachet
Chimicale pentru curățare	Conțin o mare varietate de substanțe, cum ar fi soluțiile alcaline, care dizolva tipărirea	Compatibilitatea produselor pentru spălat trebuie validată
Clădiri în lucru, în construcție, activități în apropiere de platforma	Materiale specifice pot cauza probleme de tipar și sa reducă timpul de reticulare. Vopselele conțin substanțe volatile	Managerul de proiect ia în considerare riscurile
Trasabilitate	Este o componentă esențială a unei bune practici de fabricare	Dezvoltarea și implementarea unui sistem de înregistrare ușor și repede de consultat.

În fig.2.1. este prezentată schema de analiză a riscurilor în ceea ce privește materiile prime pentru tipar și laminare și respectarea siguranței alimentului din punct de vedere al migrării [26]. În fig.2.2. este prezentat fluxul de informații cu privire la conformitatea pentru ambalajul care vine în contact direct cu produsul alimentar și materiile prime ale acestuia.

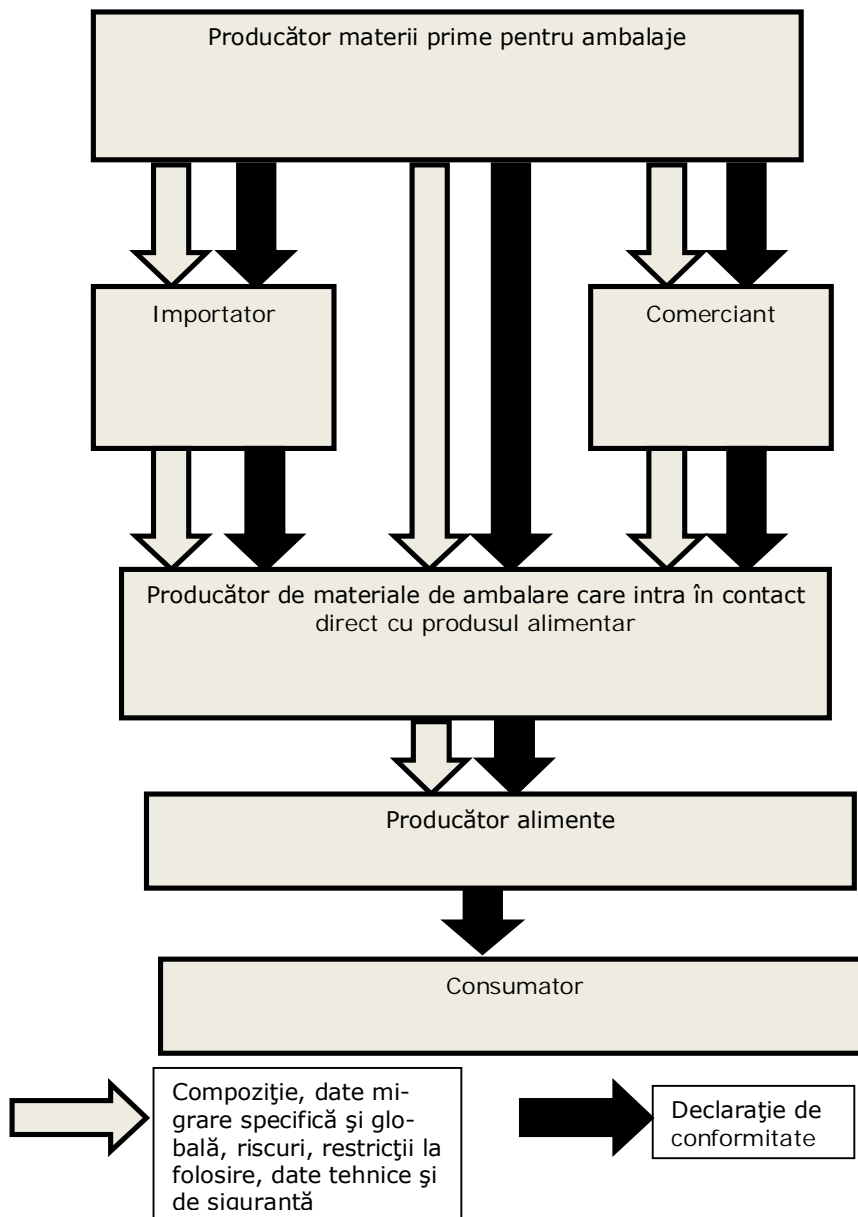
Fig.2.1. Evaluarea riscurilor în cazul cernelurilor și adezivilor.







**Flux de informații cu privire la conformitatea pentru ambalajul care vine în contact direct cu produsul alimentar și materiile prime ale acestuia**



**Fig.2.2.** Flux de informații cu privire la conformitatea pentru ambalajul care vine în contact direct cu produsul alimentar și materiile prime ale acestuia

## **2.2. Principalele sistemele de producție ale ambalajelor primare și secundare.**

### **2.2.1. Sistemul de fabricație al foliei termocontractibile**

Sistemul de fabricație al foliei termocontractibile (care este atât ambalaj secundar cât și primar, primar când împachetăm direct produsul cum ar fi macaroanele, și secundar când se folosește la baxuri pentru sticle de suc), reprezentat de extrudare de suflare în care folia se obține prin topirea granulelor de PE de densitate joasă, medie, înaltă, care pot fi combinate și cu alte tipuri de polimeri ce oferă, elasticitate, duritate, rezistență la șoc, contractibilitate longitudinală, latitudinală, eliminarea încărcării electrostatice.

Granulele de polimer sunt introduse în tancurile de dozare manual de unde sunt aspirate în dozatoarele comandate electronic, de aici acestea sunt introduse cu ajutorul unui melc, acționat de un motor în extruder și anume în zona de topire, de aici masa topiturii este trecută printr-o sită ce reține impuritățile și materialul ars. Temperaturile de lucru se încadrează în intervalul 190-230 grade Celsius. Materialul plastic topit este introdus cu ajutorul unui șnec în corpul extruderului (din oțel), în care există rezistențe electrice pentru asigurarea temperaturilor polimerului topit [54].

Materialul este apoi extrudat printr-o fantă, sub forma unui balon care este răcit cu aer generat de niște suflante înglobate în corpul și în capul de suflare.

Balonul de polimer este pliat cu ajutorul sistemului de ghidare alcătuit dintr-un sistem de role de ghidaj și cu ajutorul motorului trăgătorului.

Folia este apoi trecută peste mai multe role solitare de ghidaj, după care este trecută pe lângă dispozitivul de descărcare electrostatică, unde are loc o bombardare cu electroni a lanțurilor de polimeri în vederea tipării foliei.

Folia este apoi rulată pe două axe a căror tensiuni sunt corelate cu cele ale trăgătorului.

Sistemul de obținere al foliei tipărite – laminată (cu folie PP metalizată, PP transparentă) – debitate – pachet.

Acesta este un sistem deosebit de complex de obicei tratat pe compartimente, pentru a înțelege în detaliu ce se petrece în cadrul său.

Poate fi împărțit generic în:

- partea de proiectare, (design, dimensiuni pachet)
- pregătirea tiparului (modificarea designului în vederea procesării corecte a matrițelor care sunt compuse și ele din polimer, dar fotosensibil)
- montare matrițe
- tipărire propriu-zisă cu cerneluri flexografice pe bază solvent
- obținerea foliei metalizate (depunerea aluminiului pe folia de polipropilenă transparentă cu tratament Corona, în vid)
- lipirea foliei tipărite cu cea metalizată pe laminor cu ajutorul adezivilor pe baza de izocianati și polialcooli.
- tăierea benzilor pe mașinile de debitat
- obținerea pachetului cu produs pe liniile de împachetat.

Voi analiza mai detaliat partea de pregătire tipar, tipărire și laminare pentru că sunt etapele consistente în indici care pot fi analizați și optimizați, fiind totodată și componentele care dețin componente esențiale în compoziția finală a ambalajului și a aspectului acestuia [44], [67], [79], [85].

### 2.2.2. Pregătirea Tiparului

În aceasta etapă a sistemului are loc trecerea de la stadiul de proiect la material, are loc transpunerea imaginii la matriță.

Pentru acest lucru este nevoie de un software performant de descompunere a imaginii în culori , cu care se gravează apoi matrițele care sunt alcătuite din polimeri fotosensibili.

Odată gravată fiecare matriță este introdusă în unitatea de tratare UV unde partea gravată polimerizează și devine mai rigidă.

Urmează spălarea cu solvenți pe bază de decahidronaftalenă în unitatea de spălare.

Etapa următoare este uscarea într-un uscător cu contracurent de aer cald. În final are loc montarea pe cilindrii a matrițelor bineînțeles pe o altă unitate. Matrițele se lipesc cu o bandă dublu adezivă specială pentru tipar.

### 2.2.3. Tipărirea

Tipărirea se face pe material plastic sau hartie. Pentru a aplica cerneala pe substrat este nevoie de matrițele realizate la Pregătirea Tiparului. Acestea se monteaza pe cilindrii care prin rulare preseaza matrița pe substrat, putând exista pana la 10 matrițe cu culori diferite.

Cerneala este dozată manual în tancurile de alimentare, materia prima pentru tipărit este introdusă și ea manual.

La pornirea mașinii filmul străbate următorul traseu: în primul rând trece pe lângă unitatea de reîmprospătare Corona, unde are loc descărcarea electrică la 200-300W, după care trece peste mai mulți cilindri de ghidaj, cu canale, ajunge la cydrum care este un cilindru de oțel cu diametrul de aproximativ 3 m, în acest moment începe tipărirea.

Cum are loc aplicarea cernelii: cerneala este pompată din tancuri în camere de unde cu ajutorul unor cilindrii anilox (din metal și cu forme în forma de fagure de miere) este depusă pe matriță, iar matrița depune cerneala pe folie.

Folia tipărită supusă unor tensiuni parcurge alte role de ghidaj, ajunge în zona unde are loc uscarea, este verificată pe un dispozitiv electronic de fotografiere sau cu ajutorul stroboscopului după care este rulată pe un tub.

### 2.2.4. Laminarea

În acest fragment al sistemului de ambalare se întâlnesc în general folia PP metalizată și folia PP tipărită.

Acestea sunt alimentate în laminor sub forma de role.

Adezivul pentru lipirea celor două componente este dozat la mașină cu ajutorul unei unități de dozare la cald 40- 45 grade Celsius. Adezivul este dozat între doi cilindri metalici, de aici o rolă acoperită cauciucată preia adezivul și îl depune pe folia tipărită.

Folia metalizată parcurge un traseu de role de ghidare, tensionare la fel ca folia tipărită. Când cele două se întâlnesc acestea sunt presate de niște cilindrii. Înainte de a fi rulată folia laminată este încălzită tot cu ajutorul unui cilindru și la final presată. Timpul de reticulare al adezivului este aici crucial deoarece la ambalarea alimentelor mai repede de 3 zile de la data producției, la contactul cu alimentul apare migrarea nedorită aminelor aromatice primare .

### **2.2.5. Analiza procesului funcțional la extrudare**

Principalii factori determinanți în producerea ambalajului de PE sunt: temperaturile de procesare, tensiunile, indicele de curgere al polimerului, reticularea polimerului, răcirea balonului, condițiile de execuție, grosimea.

Pentru optimizarea procesului trebuie cunoscuți foarte bine parametrii de execuție precum și interacțiunea acestora în timpul funcționării procesului, de aceea modificarea parametrilor nu se face fără a cunoaște transformarea acestora.

Parametrul principal este temperatura, atât cea pentru topirea la alimentare cu polimer, cât și cea de pe extruder și corpul extruderului. Aceasta trebuie să fie în creștere de la alimentare către extrudare, cu o variație maximă de 10- 15 grade Celsius, pentru un material cu o compoziție omogenă. Un alt parametru de urmărit este răcirea balonului, care se face cu suflante cu aer atât în exteriorul balonului cât și în interior, pentru o bună performanță a foliei, polimerul este răcit când atinge diametrul maxim de lucru.

Tensiunile sunt utilizate pentru eliminarea pliurilor care apar în timpul trecerii foliei pe rolele de ghidaj de aceea tensiunile trăgătorului trebuie să fie corelate cu tensiunile rotelor de rulare a foliei.

Pentru reticularea corectă a polimerului trebuie respectat un raport de minim 2,5 între diametrul balonului și diametrul capului de extrudare, deoarece polimerul nu va polimeriza doar liniar.

Alt parametru esențial în extrudare este indicele de curgere al polimerului care este determinant în setarea temperaturilor. Acesta trebuie să fie între 2,5-1,5 g/10 minut conform ISO 1133.

Acești parametri descriși foarte sumar interacționează și pot fi optimizați unul în funcție de celălalt.

### **2.2.6. Analiza proceselor funcționale la pregătire tipar, tipografie, laminare.**

La pregătirea tiparului se urmăresc îndeosebi parametrii care privesc matrița polimerică, și anume timpii de expunere, timpii de spălare, grosime placa matriță, forma doturilor (puncte de aplicare a cernelii).

În principiu, parametrii enumerați participă la producția corectă a matriței, urmărindu-se obținerea doturilor de forma și înălțimea corectă, factori esențiali în tipărirea propriu-zisă.

La Tipografie analiza factorilor care pot aduce modificări sistemului sunt o multitudine, de aceea voi enumera pe cei esențiali în optimizarea sistemului.

Vâscozitatea cernelii, trebuie în permanență verificată și păstrată într-o plajă valorică foarte îngustă.

Temperatura de uscarea a cernelii pe folie trebuie corelată, în tunelul de uscarea al mașinii, cu temperatura exterioară a mediului.

Presiunile utilizate la presarea matriței pe folia de polipropilenă, trebuie corelate, cu uzura plăcii, cu viteza de lucru.

Tensiunile de pe role în timpul tipării, trebuie reglate în așa fel încât suprafața foliei de polipropilenă să fie perfect plană.

Aceștia sunt doar câțiva din factorii esențiali care, supuși unei analize și unor teste riguroase, dau rezultate concrete ce conduc la optimizarea procesului de tipărire

### 2.2.7. Laminarea - analiză parametrilor

Esențiale sunt temperaturile materiilor prime și anume ale celor adezivilor de laminare, care sunt livrați la vâscozități diferite, aceștia trebuie menținuți la temperaturi constante, mașina fiind dotată și cu o microcentrală electrică, adezivul aplicat la o temperatură prea mică se poate întări pe rola de aplicare.

Un alt aspect de analizat este integritatea și duritatea rolei de aplicare, care în timp suferă modificări fizice cât și chimice.

Din nou întâlnim tensiunile foarte importante în realizarea conformă a traseului și a suprapunerii foliei tipărite cu cea metalizată.

Pe parcursul laminării folia este încălzită de cilindri prin care circulă apa caldă, fapt controlat de microcentrală, acest lucru asigură reticularea adezivului.

Cantitatea de adeziv trebuie să se încadreze între anumiți parametri care dacă sunt depășiți sau neatinși conduc la rezultate negative ale procesului.

În linii mari cam acești parametri sunt analizați în cazul sistemelor de ambalare bazate pe laminare.

Testele principale care au loc în cadrul sistemelor de ambalare utilizate:

- Determinarea indicelui de curgere cu ajutorul aparatului de determinare a indicelui de curgere.
- Determinarea intensității culorii la tipar cu spectrofotometrul
- Determinarea puterii de acoperire a cernelii, pe simulatorul Saueressig
- Din punct de vedere al siguranței alimentare este analizat parametrul referitor la migrarea aminelor aromatice prin folia de polipropilenă în produsul alimentar.
- Determinarea cantității de adeziv de laminare.
- Determinarea densității materiei prime pentru tipărire și laminare
- Determinarea densității absolute a depunerii de Al pe folia metalizată
- Determinarea grosimilor substratului polimeric
- Determinarea vâscozității cernelii flexografice

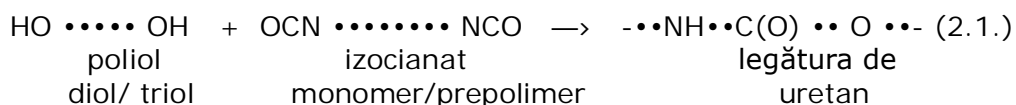
Alte teste importante sunt: rezistența la tracțiune, rezistența la șoc, elasticitatea, determinarea coeficientului de fricțiune, teste organoleptice, rezistența la fierbere a adezivului de laminare.

## 2.3. Considerații generale

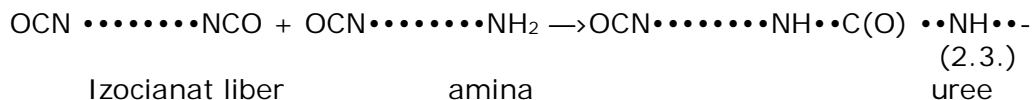
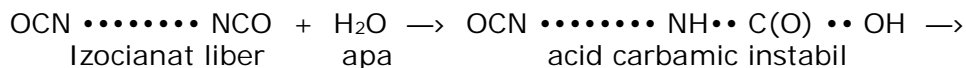
### 2.3.1. Reticularea adezivului de laminare

Este un proces în doi pași:

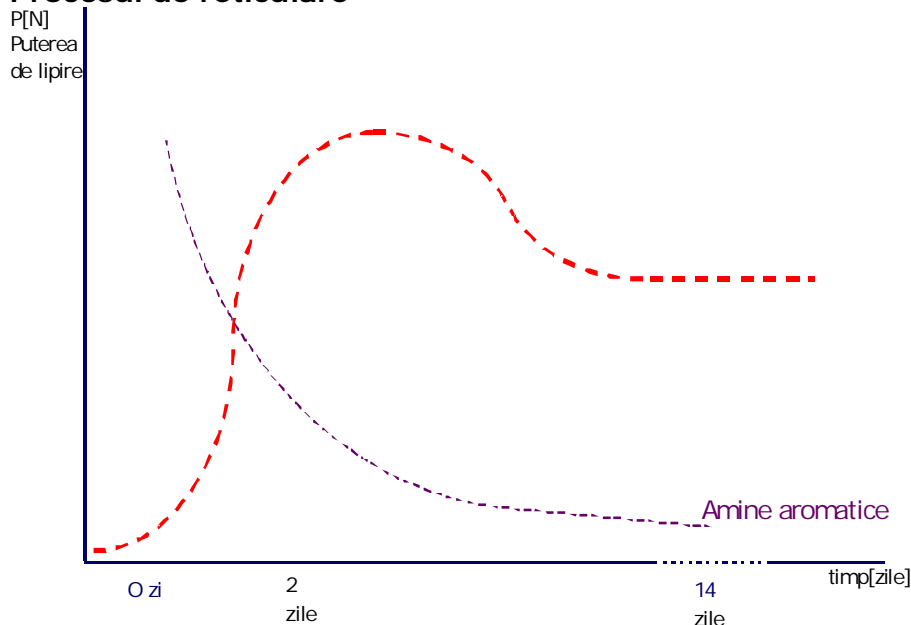
Reacția dintre adeziv (conține izocianatul) și întăritor (conține polioliul)



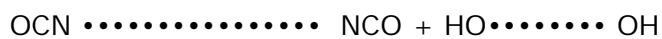
Reacția dintre izocianat și excesul de umiditate



**Procesul de reticulare**



**Fig.2.3.** Reticularea depinde de temperatură și umiditate



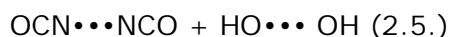
Sistem de adezivi cu solvent

Reacționează izocianații cu polialcoolii cu catena foarte mare, prin urmare reacția are loc mai dificil și adezivul rezultat este unul cu catena lungă și cu o putere de lipire mai slabă, în masa adezivului legăturile formate în urma reacțiilor sunt mai slabe.



Sistem de adezivi fără solvent aplicat la 70°C

Reacționează izocianații cu polialcoolii cu catena de lungime medie, prin urmare reacția are loc mai ușor decât cea de la punctul (2.4.) și adezivul rezultat este unul cu catena de lungime medie și cu o putere de lipire bună, în masa adezivului legăturile formate în urma reacțiilor sunt destul de stabile.



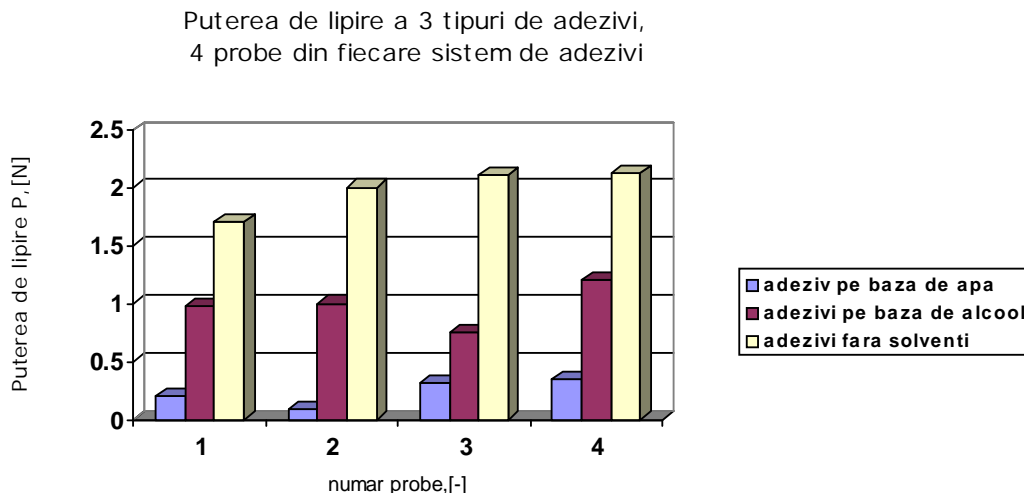
Sistem de adezivi fără solvent aplicat la 40°C

Reacționează izocianații cu polialcoolii cu catena de lungime mică, prin urmare reacția are loc mai ușor decât cea de la punctul (2.5.) și adezivul rezultat este unul cu catena de lungime foarte mică și cu o putere de lipire excelentă, în masa adezivului legăturile formate în urma reacțiilor sunt stabile.

Unde ●●●●●●●● reprezintă:

$R \cdot C(O) \cdot O \cdot R'(2.7.)$  sau  $R \cdot O \cdot R' (2.6.)$  [39].

### 2.3.2. Compararea puterii de lipire a adezivilor de laminare pe bază de apă, alcool și fără solvenți



**Fig.2.4.** Puterea de lipire a 3 tipuri de adezivi diferiti, 4 probe la fiecare sistem

Sistemele de adezivi bazate pe solvenți ca apa sau alcoolul au putere de lipire mai mică decât sistemele de lipire în care se folosesc adezivi fără solvent, poliuretani.

După cum reiese din graficul de la (fig.2.4.), în urma a patru probe a câte 3 tipuri diferite de sisteme de lipire, se observă diferența mare între sistemele utilizate în practica obținerii ambalajelor alimentare.

Sistemul de adezivi pe baza de apă este cel mai puțin toxic și practic nu are o influență negativă din acest punct de vedere pentru organismul uman. Dar nu poate fi utilizat cu succes în cazul ambalajelor alimentare din material plastic și nu are putere de lipire mare, practic este un sistem limitat din punct de vedere tehnic.

Sistemul de adezivi pe bază de solvent este satisfăcător din punct de vedere al puterii de lipire, dar tehnologia bazată pe adezivi poliuretani care reacționează și pe bază de solvent, presupun o tehnologie depășită, cu un consum ridicat de energie, datorită tehnologiei de dozare și exhaustare suplimentare. Este o un sistem prin a cărui utilizare se degajă solvent ce conține radicali de poliuretani, foarte nocivi pentru organismul uman, deci periculos pentru operatorul mașinii de laminare. Restricțiile impuse pentru protecția mediului au limitat mult cantitățile de compuși organici volatili, de aceea sistemul de lipire pe bază de solvent are un alt impediment în a fi fiabil. În urma testelor de migrare s-a depistat că în adezivul de laminare se vor regăsi alcoolii remanenți care vor influența atât puterea de lipire cât și migrația.

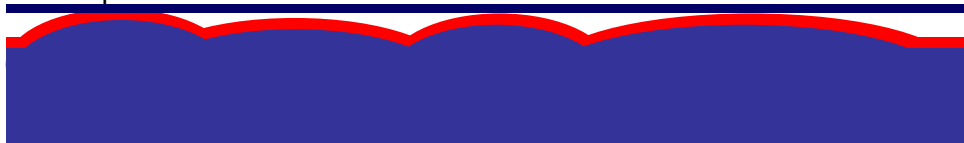
Sistemul de adezivi fără adezivi, se bazează pe reticularea monomerilor de izocianat și a unui polialcool, nu are cum să influențeze negativ mediul decât prin deversarea directă pe sol a componentelor, nu se degajă vapori considerați din

punct de vedere legislativ periculoși pentru mediu. Reticularea este mai rapidă decât la celelalte două sisteme și puterea de lipire este semnificativ mai mare.

### 2.3.3. Cantitatea de adeziv

#### Cantitate mică de adeziv (fig.2.5.)

- slabe proprietăți optice
- putere de lipire slabă



**Fig.2.5.** Lipire în cazul unei cantități mici de adeziv

#### Cantitate optimă de adeziv

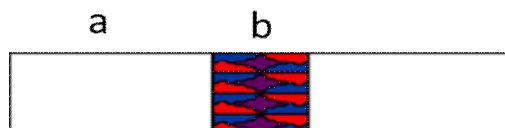
- proprietăți optice îmbunătățite
- putere de lipire ridicată



**Fig.2.6.** Lipire în cazul unei cantități mari de adeziv

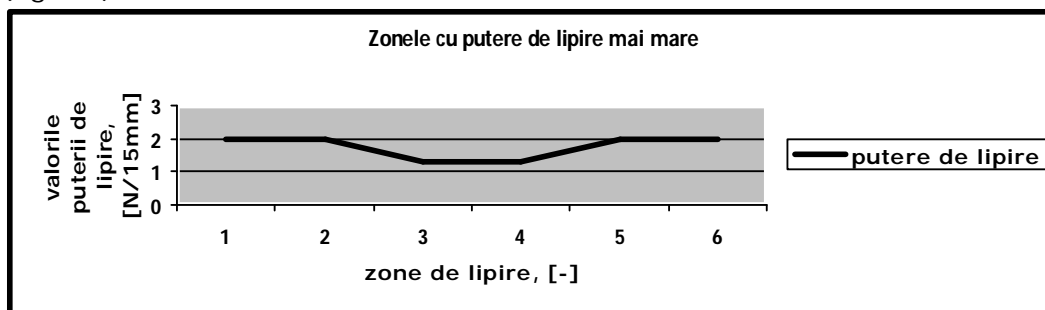
În figura 2.7, ceea ce este notat cu a), reprezintă zona cu folie netipărită iar ceea ce este notat cu b) reprezintă o zonă tipărită, în concordanță cu aceste zone se va urmări puterea de lipire a adezivului și se va reprezenta grafic această putere.

În cazul foliei ce conține zona tipărită și zona netipărită, lipirea este mai slabă în zona cu cerneală, (fig.2.7.) așa cum se poate deduce și din (fig.2.8.)



**Fig.2.7.** Folie cu zonă tipărită (b) și netipărită (a)

Aspecte ale variației puterii de lipire în cazul foliei cu zone tipărite și netipărite (fig.2.8).



**Fig.2.8.** Reprezentare grafică pentru variația puterii de lipire

Din grafic rezultă evident că zonele tipărite au o putere de lipire mai mică decât zonele de lipire unde nu există cerneală flexografică și acest fapt se



întâmplă deoarece adezivul se leagă de cerneala care este legată de folie nu reticuleaza direct cu folia substrat unde este tratamentul Corona

### 2.3.4. Reglarea corectă a traseului foliei laminate peste rolele de încălzire

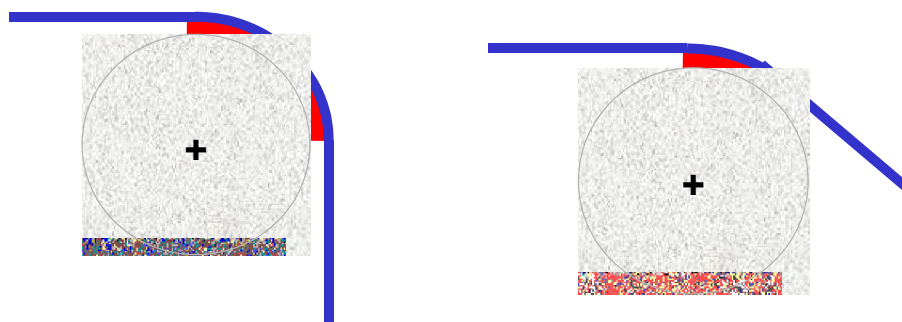


Fig.2.9. Reglarea traseului foliei laminate pe role.

Aria de contact dintre folie și rolele de încălzire, determină cantitatea de căldură care poate fi transferată adezivului și foliei, (fig.2.9). Un contact scurt cere ca temperatura rolor de încălzire să fie mai mare.

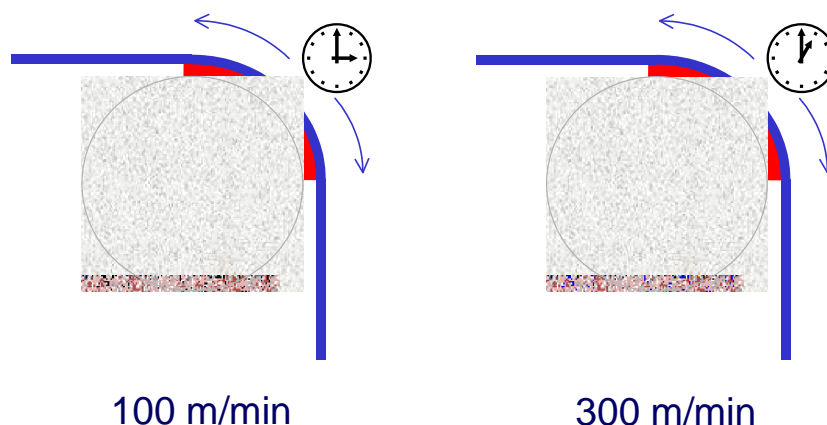
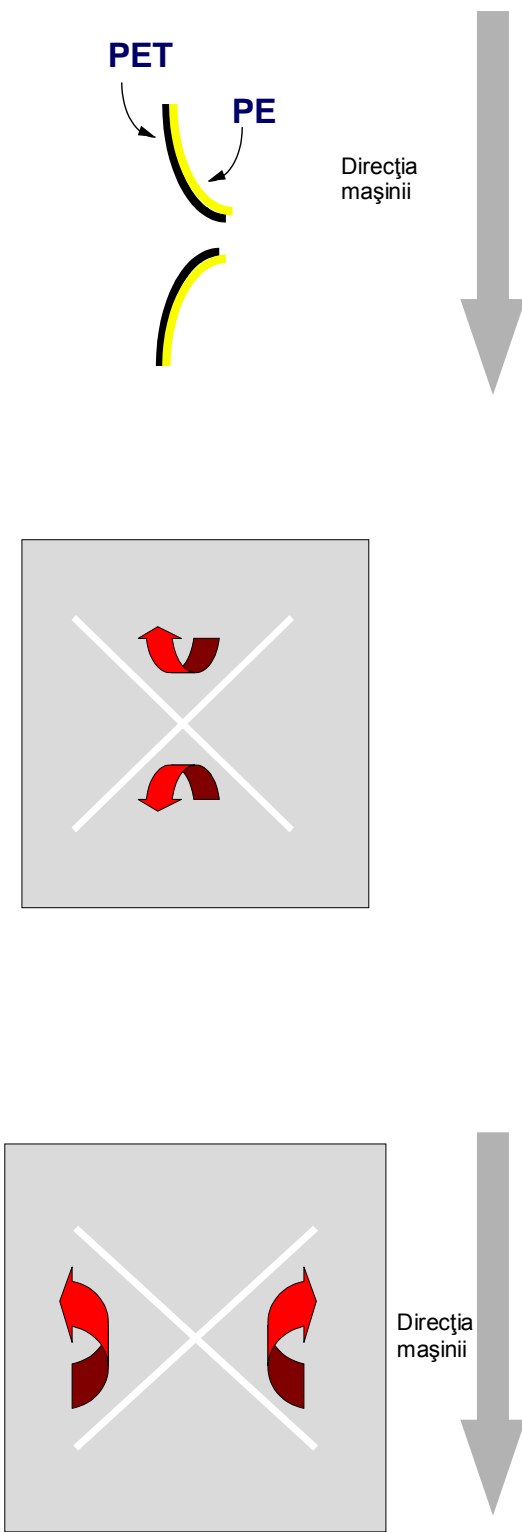


Fig.2.10. Timp de contact folie/role încălzire

Timpul de contact cu rolele de încălzire determină cantitatea de căldură care poate fi transferată filmului și adezivului, (fig.2.10). Un timp scurt de contact cere ca temperatura rolor de încălzire să fie mai mare.

Tensiunile de lucru corespunzătoare ale foliei laminate se determină prin urmărirea modului în care se comportă folia după aplicarea pe mijlocul foliei a unei tăieturi cu o lamă în forma de X, (fig.2.11).



**Fig.2.11.** Mod de verificare al tensionării filmului.

Dacă folia se rulează perpendicular pe direcția de rulare, înseamnă că rolele de încălzire sunt prea calde și folia de polietilenă se contractă.

Când rola de aplicare adeziv nu este bine poziționată față de rola peste care trece traseul foliei ce urmează a fi laminată, atunci cantitatea de adeziv este neuniformă pe suprafața rolei, ceea ce va duce la alunecarea foliei de pe tub după aproximativ 3000 m de laminare, (fig.2.12).

### 2.3.5. Proprietăți optice influențate de cantitatea de adeziv

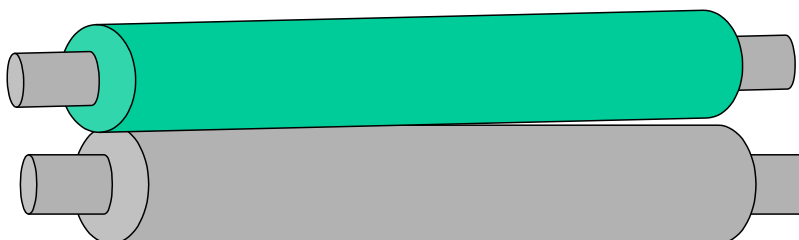


Fig.2.12. Poziționare incorectă role aplicare adeziv.

Proprietățile optice vor fi diferite, precum și puterea de lipire pe lățimea foliei, (fig.2.13).

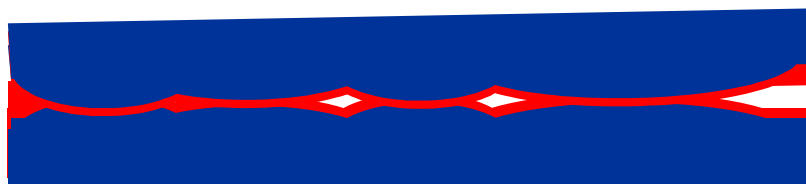


Fig.2.13. Proprietăți optice ale foliei în cazul poziționării greșite

Logica procesului este: proprietăți optice bune corespund la o putere de lipire bună.

În practică se folosește hârtie de carbon pentru a verifica dacă cilindri de aplicare adeziv sunt perfect paraleli.

Hârtia de carbon poate indica dacă rola de aplicare este uzată și nu se aplică uniform adezivul.

O altă consecință este că aria fără cerneală are proprietăți optice slabe datorită presiunii scăzute și datorită cantității mici de adeziv sau când folia nu este bine tensionată și nu se întinde bine adezivul pe suprafața foliei.

## 2.4. Definirea migrării aminelor aromatice din pelicule multistrat pentru ambalat, în produsele alimentare

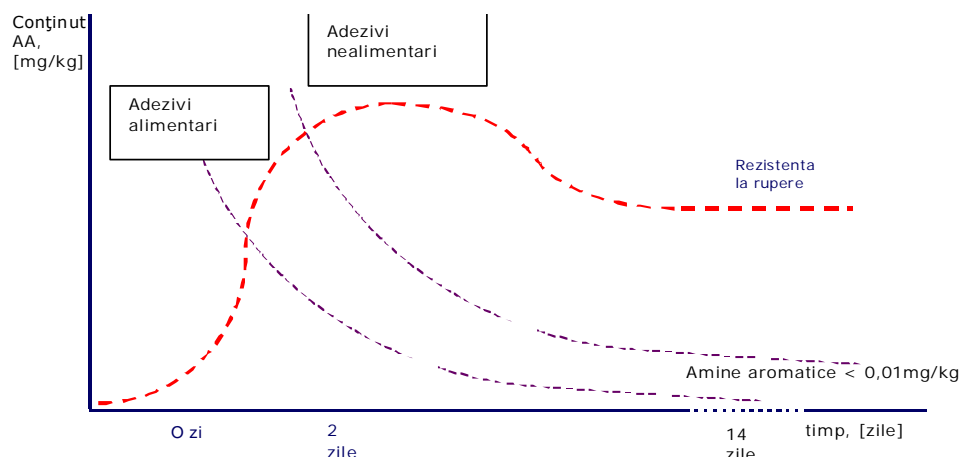


Fig.2.14. Evoluția migrării adezivilor în timp.

Materialele flexibile pentru ambalat alimente au o influență esențială asupra calității alimentelor ambalate. În cele mai multe cazuri, această influență este deliberată („ambalaje inteligente”)[25]; în același timp, în alte cazuri, această influență este nedorită.

În peliculele multistrat (compozite), există riscul migrării monomerilor din adezivii materialului de ambalat, în alimente. În cazul adezivilor ce se bazează pe izocianați aromatici și care se aplică în straturi, reacția adezivilor cu umezeală din alimente produce amine primare nedorite, cum ar fi 2,4,- și 2,6- diaminotoluenul [TDA] și 2,2 -, 2,4 – și 2,6 – diaminodifenilmetanul [MDA].

Unele din aceste amine au fost clasificate drept cancerigene sau au fost dovedite ca generatoare de cancer.

Pentru a se conforma cu reglementările privind materialele flexibile de ambalat alimente fabricate cu izocianați aromatici, directivele impun ca materialele și articolele din material plastic destinate contactului cu produsele alimentare să nu elibereze amine aromatice primare (exprimate ca aniline) într-o cantitate detectabilă (limita de detectare 0,01 mg /kg aliment sau înlocuitor aliment, cu toleranța analitică inclusă de 100% ).

**Pentru protecția consumatorului**, adezivii utilizați în acest domeniu trebuie să corespundă standardelor de securitate alimentară, iar metodele de evaluare și control trebuie adaptate specificațiilor de migrare prescrise în legislație [120], [121], [122], [123], [124].

## 2.5. Migrarea specifică a izocianatului și formarea aminelor aromatice, migrarea globală, legislație

În concordanță cu reglementările referitoare la materialele și articolele care vin în contact cu alimentul, cerințele generale sunt impuse astfel materialele și articolele, inclusiv materialele active și inteligente trebuie fabricate în concordanță cu normele de bună practică, în așa fel încât, în condițiile de termosudare, acestea să nu transfere constituenții în mâncare în cantități care ar pune în pericol sănătatea umană sau să aducă modificări neacceptabile asupra compoziției alimentului sau să modifice în vreun fel calitățile organoleptice ale produsului [124].

Regulile impuse impun limite specifice de migrare a unor anumiți compuși sau grupe de compuși, în interiorul sau pe suprafața alimentului.

În legislație, există o listă de grupe de materiale și articole care pot fi determinate prin măsurători specifice care includ: materiale inteligente active și alte componente: (adezivi, ceramică, polimeri naturali, cauciucuri, silicon, rășini schimbătoare de ioni, metale sau aliaje, hârtie, plastice, cerneluri pentru tipar, celuloză regenerată, textile, diluanți, ceruri) [123].

Materialele pentru împachetat, flexibile, devin tot mai importante deoarece ele sunt indispensabile atât pentru transport cât și pentru producția alimentară. Și uneori au o influență nedorită asupra alimentului.

Pentru o mai bună protecție împotriva UV a lichidelor, trebuie folosite pachete multistrat, adică filme compozit [105].

Important este riscul migrării izocianatilor din adezivul folosit la laminarea straturilor în aliment și transformarea acestora în amine aromatice primare în contactul cu alimentul.

Pentru adezivi care se bazează pe izocianati aromatici, reacția adezivilor cu umiditatea în aliment produce amine aromatice nedorite cum ar fi 2,4- și 2,6- di amino toluen (TDA) și 2,2 -, 2,4- și 2,6- Diamino difenil metan(MDA), (fig.2.15). Aceste amine au fost testate și s-au dovedit a fi cancerigene, sau cauzatoare de cancer[20], [120], [121], [122], [123], [124]..

### Aminele aromatice care sunt cancerigene

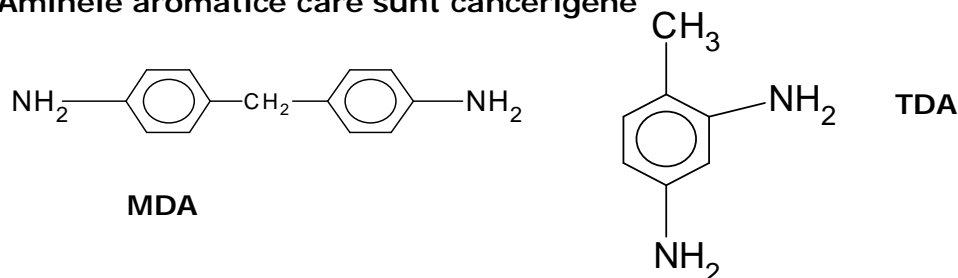


Fig.2.15. Amine aromatice

Materialele și obiectele din plastic pot fi compuse din straturi diferite de material plastic lipite cu adezivi. Materialele și obiectele din plastic pot fi, de

asemenea, imprimate sau îmbrăcate cu un strat organic sau anorganic. Materialele și obiectele din plastic imprimate sau îmbrăcate, precum și cele lipite cu adezivi ar trebui să intre în domeniul de aplicare al regulamentului. Adezivii, învelișurile și cernelurile tipografice nu sunt, în mod necesar, compuse din aceleași substanțe precum materialele plastice. Regulamentul în domeniu prevede posibilitatea adoptării unor măsuri specifice pentru adezivi, învelișuri și cerneluri tipografice. Prin urmare, ar trebui să se permită ca materialele și obiectele din plastic imprimate, îmbrăcate sau lipite cu adezivi să conțină în stratul imprimat, în înveliș sau în stratul adeziv alte substanțe decât cele autorizate la nivel UE pentru materiale plastice. Aceste straturi pot face obiectul altor norme UE sau naționale [124].

Materialele plastice se realizează din monomeri și alte materii prime care intră într-o reacție chimică din care rezultă o structură macromoleculară, polimerul, care alcătuiește principalul component structural al materialelor plastice. La polimer se adaugă aditivi pentru a se obține efecte tehnologice definite. Polimerul ca atare reprezintă o structură inertă cu greutate moleculară mare. Având în vedere că substanțele cu o greutate moleculară mai mare de 1 000 Da nu pot fi absorbite, în mod normal, în organism, riscul potențial pentru sănătate din partea polimerului în sine este minim. Un risc potențial pentru sănătate poate apărea din partea monomerilor sau a altor materii prime a căror reacție nu a avut loc sau nu s-a încheiat sau din partea unor aditivi cu greutate moleculară scăzută care se transferă în alimente prin migrarea din materialul plastic care intră în contact cu alimentul. Prin urmare, ar trebui să se evalueze și să se autorizeze cu privire la risc monomerii, alte materii prime și aditivii înainte de utilizarea acestora la fabricarea materialelor și obiectelor din plastic.

Evaluarea riscului unei substanțe, realizată de Autoritatea Europeană pentru Siguranța Alimentară (denumită în continuare „autoritatea”)[89] ar trebui să cuprindă substanța în sine, impurități relevante și produse de reacție și degradare previzibile să apară în timpul utilizării de destinație. Evaluarea riscului ar trebui să cuprindă migrarea potențială în cele mai defavorabile condiții previzibile de utilizare și toxicitate. Pe baza evaluării riscului, autorizarea ar trebui, dacă este cazul, să stabilească specificații pentru substanță și restricții de utilizare, restricții cantitative sau limite de migrare pentru a se asigura siguranța materialului sau obiectului finit [56], [57].

Materialele plastice se pot fabrica, de asemenea, din structuri macromoleculare sintetice sau naturale care reacționează chimic cu alte materii prime pentru a crea o macromoleculă modificată. Macromoleculele sintetice utilizate sunt, adesea, structuri intermediare care nu sunt pe deplin polimerizate. Un risc potențial pentru sănătate poate apărea din migrarea altor materii prime a căror reacție nu a avut loc sau nu s-a încheiat utilizate la modificarea macromoleculii sau a unei macromolecule a cărei reacție nu s-a încheiat. Prin urmare, ar trebui să se evalueze riscul pentru celelalte materii prime, precum și pentru macromoleculele utilizate la fabricarea macromoleculilor modificate și să se autorizeze înainte de utilizarea lor la fabricarea materialelor și obiectelor din plastic[120], [121], [122], [123], [124].

Eliberarea de substanțe din materialele și obiectele care intră în contact cu alimentele ar trebui să nu producă o modificare inacceptabilă a compoziției produselor alimentare. În conformitate cu bunele practici de fabricație, este posibil să se fabrice materiale plastice în așa fel încât acestea să nu elibereze mai mult de 10 mg de substanțe pe 1 dm<sup>2</sup> de suprafață a materialului plastic. Dacă evaluarea riscului unei anumite substanțe nu indică un nivel mai scăzut, acest

nivel ar trebui stabilit ca limită generică pentru inerția unui material plastic, limita de migrare globală. Pentru a se obține rezultate comparabile la verificare de conformitate cu limita de migrare globală, testarea ar trebui realizată în condiții de testare standardizate, inclusiv durată, temperatură și mediu de testare (simulant alimentar) care reprezintă cele mai nefavorabile condiții previzibile de utilizare a materialului sau obiectului din plastic.

Limita de migrare globală, de 10 mg pe 1 dm<sup>2</sup>, înseamnă că pentru un ambalaj cubic care conține 1 kg de aliment, migrarea este de 60 mg pe kg de aliment. Pentru ambalaje de mici dimensiuni, la care raportul dintre suprafață și volum este mai mare, migrarea în aliment rezultată este mai mare. Pentru sugari și copii mici, care au un consum mai ridicat de aliment pe kilogram de greutate corporală decât adulții și nu au, încă, o nutriție diversificată, ar trebui stabilite dispoziții speciale pentru a se limita absorbția de substanțe care migrează din materialele aflate în contact cu alimentele. Pentru a se permite și pentru ambalajele de mici dimensiuni același nivel de protecție ca și pentru ambalajele de mari dimensiuni, limita de migrare globală pentru materialele care intră în contact cu alimentele destinate ambalării alimentelor pentru sugari și copii mici ar trebui să fie legate de limita de aliment și nu de suprafața ambalajului.

În ultimul timp, se realizează materiale plastice destinate contactului cu alimentele care nu constau numai dintr-un strat de material plastic ci combină până la 15 straturi diferite de plastic pentru a se obține funcționalitate optimă și protecție pentru aliment, în același timp cu reducerea greutății ambalajului. Într-un astfel de material sau obiect din plastic multistrat, straturile pot fi separate de aliment printr-o barieră funcțională. Această barieră este un strat în interiorul materialelor sau obiectelor care intră în contact cu alimentele, prin care se previne migrarea substanțelor din spatele barierei respective în alimente. În spatele unei bariere funcționale, se pot utiliza substanțe neautorizate, cu condiția ca ele să îndeplinească anumite criterii și migrarea lor să rămână inferioară unei limite de detecție stabilite. Ținând seama de produsele alimentare pentru sugari și pentru alte persoane deosebit de sensibile, precum și de toleranța analitică mare a analizei migrării, ar trebui să se stabilească un nivel maxim de 0,01 mg/kg în produsele alimentare pentru migrarea unei substanțe neautorizate printr-o barieră funcțională. Substanțele mutagene, carcinogene sau toxice pentru reproducere ar trebui să nu fie utilizate fără autorizație prealabilă în materialele sau obiectele destinate să intre în contact cu alimentele și ar trebui, prin urmare, să nu fie cuprinse în conceptul de barieră funcțională. Riscul noilor tehnologii, prin care se fabrică substanțe cu o dimensiune a particulelor care duc la proprietăți fizice și chimice diferite în mod semnificativ de cele ale substanțelor cu particule de dimensiuni superioare, cum ar fi nanoparticulele, ar trebui evaluat de la caz la caz până în momentul în care sunt disponibile mai multe informații despre aceste noi tehnologii. Prin urmare, în cazul acestora, nu ar trebui să se aplice conceptul de barieră funcțională.

Limita specifică de migrare este o valoare maximă permisă dintr-o substanță în aliment. Această limită ar trebui să asigure că materialul aflat în contact cu alimentul nu prezintă un risc pentru sănătate. Fabricantul trebuie să se asigure că materialele și obiectele care nu intră încă în contact cu alimentele vor respecta aceste limite atunci când sunt puse în contact cu alimentele în cele mai nefavorabile condiții previzibile de contact. Prin urmare, ar trebui evaluată conformitatea materialelor și obiectelor care nu intră încă în contact cu alimentele și ar trebui stabilite normele pentru această testare [120], [121], [122], [123], [124].

Pentru determinarea simulantului alimentar corespunzător pentru anumite alimente, ar trebui să se țină cont de compoziția chimică și de proprietățile fizice ale alimentului. Pentru anumite alimente reprezentative sunt disponibile rezultate de cercetare în compararea migrării în aliment cu migrarea în simulanții alimentari. Simulanții alimentari ar trebui să se atribuie pe această bază. În mod special, pentru alimentele care conțin grăsimi, rezultatul obținut cu simulantul alimentar ar putea supraestima, în mod semnificativ în unele cazuri, migrarea în aliment. În astfel de cazuri ar trebui să se prevadă un factor de reducere pentru corectarea rezultatului la simulantul alimentar.

Din punct de vedere al cerințelor generale privind substanțele, substanțele utilizate la fabricarea straturilor de plastic din materialele și obiectele din plastic sunt de o calitate tehnică și o puritate convenabilă pentru utilizarea destinată și previzibilă a materialelor sau obiectelor. Fabricantul substanței cunoaște compoziția și la cerere, o pune la dispoziția autorităților competente.

**Limite de migrare specifice :**

Materialele și obiectele din plastic nu își transferă componentele în alimente în cantități care depășesc limitele de migrare specifice (LMS) stabilite. Aceste limite de migrare specifice (LMS) se exprimă în mg de substanță pe kg de aliment (mg/kg), se aplică o limită de migrare specifică specifică de 0,01 mg/kg în cazul aminelor aromatice.

Pentru substanțele la care nu se prevede o limită de migrare specifică sau alte restricții, se aplică o limită de migrare specifică generică de 60 mg/kg.

**Limita de migrare globală :**

Materialele și obiectele din plastic nu și transferă componentele în simulanți alimentari în cantități mai mari de 10 miligrame de total de componente eliberate pe dm<sup>2</sup> de suprafață de contact (mg/dm<sup>2</sup>).

Prin derogare de la alineatul (1), materialele și obiectele din plastic destinate să fie aduse în contact cu alimentele destinate sugarilor și copiilor mici, nu își transferă componentele în simulanți alimentari în cantități mai mari de 60 de miligrame de total de componente eliberate pe kg de simulant alimentar [43], [120], [121], [122], [123], [124].



## Capitolul 3. STADIUL ACTUAL AL SISTEMELOR DE AMBALARE CU FOLIE LAMINATĂ UTILIZATE PENTRU PRODUSE AGROALIMENTARE

### 3.1. Evoluția adezivilor de laminare fără solvent și pe bază de solvent, folosiți la ambalarea în siguranță a alimentelor

Furnizarea ambalajului cu cel mai scăzut cost a devenit o tendință generală în situația concurenței de pe piața de ambalaje flexibile.

Astfel de-a lungul timpului au existat diferite măsuri de reducere a costurilor viteza de laminare, în special la adezivii fără solvent, a crescut de la cca. 150 la 300 m/min în ultimii 10 ani iar ultima generație de utilaje este acum capabilă de a funcționa performant la 500-600 m/min. Straturile de laminat au devenit mai subțiri și chiar au fost dezvoltate structuri cu mai puține straturi dar care furnizează aceeași protecție alimentelor ambalate [66], [70].

Laminarea fără solvent a fost creată inițial din motive de protecție a mediului dar, este, de asemenea, mult mai rentabilă în comparație cu laminarea tradițională pe bază de solvent pentru lucrările de tiraj redus.

Reducerea timpilor de livrare a necesitat scurtarea timpilor de reticulare pentru adezivii de laminare, acest lucru părănd a fi contrar principiilor chimice existente la cele mai răspândite tipuri de adezivi poliuretani reactivi .

Dorința crescută de a fi în conformitate cu normele prevăzute pentru ambalarea alimentelor, adaugă o presiune suplimentară asupra convertorului.

Lucrarea prezintă descrie și diferența între adezivii de laminare standard și adezivii de laminare „inteligenti” [93], [116] care comercializați vânduți la nivel global industriei de ambalaje flexibile, care combină reticularea rapidă pentru a atinge o anumită performanță mecanică cerută, furnizând în același timp un produs laminat sigur pentru ambalarea alimentelor.

Așa numitul „Scandal danez al alimentelor” din 2001 a ridicat multe întrebări în legătură cu aminele aromatice din adezivii de cașerare poliuretani care nu sunt complet reticulați [49].

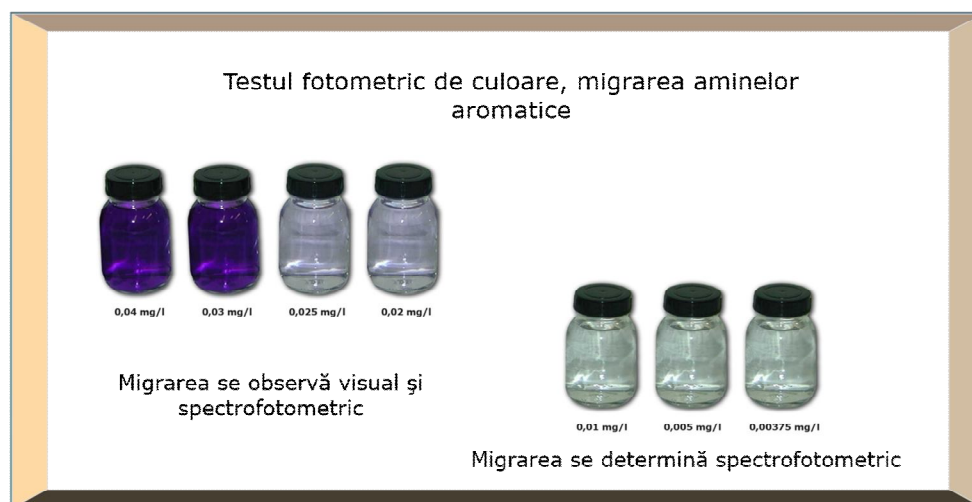
Atât opinia publică cât și autoritățile de reglementare din mai multe țări din Europa sunt acum mult mai susceptibile față de acest subiect.

Mai multe țări de pe glob (toate țările europene, SUA; Canada, Japonia etc) [46], [103] au reguli în aceasta privință, în măsura în care toate materialele de ambalare a alimentelor trebuie să îndeplinească condițiile de bază, respectiv în cazul utilizării, nici un component, ce poate pune în pericol sănătatea oamenilor, nu va fi transferat în alimente [50], [117].

Directivele Europene au definit anumite limite de migrație pentru toate felurile de componente cu greutate moleculară joasă, inclusiv pentru izocianatii alifatici și aromatici folosiți la formularea adezivilor de laminare poliuretani [124].

Este îngrijorător, pentru ambalarea în siguranță a alimentelor, contactul indirect cu alimentele al unui monomer de izocianat liber dintr-un adeziv de laminare care nu este complet reticulat, datorită posibilității formării unei amine aromatice în reacție cu umiditatea din alimente. Metoda, care este și practică și validată, a testării cu spectrofotometrul poate să detecteze ușor aminele aromatice până la o limită de detectare de 1ppb (= parts per billion = parti pe miliard), exprimată în hidroclorura de anilină.

Testul fotometric de culoare este o metodă de sortare bine acceptată, pentru a determina conformitatea cu „clauzele tehnice” legislației, dacă sunt luați în vedere factorii mai scăzuți de răspuns ai aminelor aromatice veritabile comparativ cu anilinele standard.

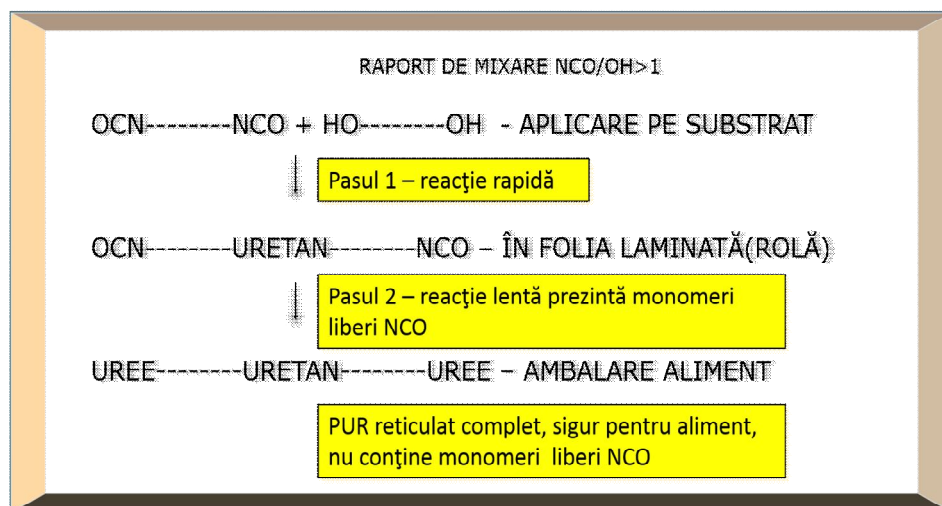


**Fig.3.1.** Testul fotometric –intensitate de culoare

În cadrul Uniunii Europene au fost elaborate proceduri și reglementări pentru laboratoarele care fac cercetări referitoare la materialele ce vin în contact cu alimentul [100] prin care se stabilește că:

Este responsabilitatea furnizorului de adezivi de a se alinia din punct de vedere al compoziției la lista materialelor neprelucrate admise, dar este responsabilitatea producătorului de ambalaje flexibile (convectorului) să se conformeze cu cerința privitoare la stratul (bariera funcțională) între adeziv și alimente. În cazul adezivilor de laminare poliuretani pe bază de izocianați aromati, aminele ce nu sunt detectabile în simulanti de alimente certifică prezența stratului (barierei funcționale).

Trebuie să privim din punct de vedere chimic. Pentru a înțelege influența adezivilor de laminare poliuretani reactivi cu privire la acceptarea reglementărilor pentru ambalarea alimentelor, trebuie abordată starea din punct de vedere chimic. Sistemele poliuretanic standard, cu sau fără solvent, mono sau bicomponente reacționează între straturile unui laminat (după laminare) în depozitul de materiale laminate al convectorului și sunt lipsite de amine migratoare către sfârșitul acestei perioade când toți izocianații au reacționat într-un sistem complet reticulat, (fig.3.2)



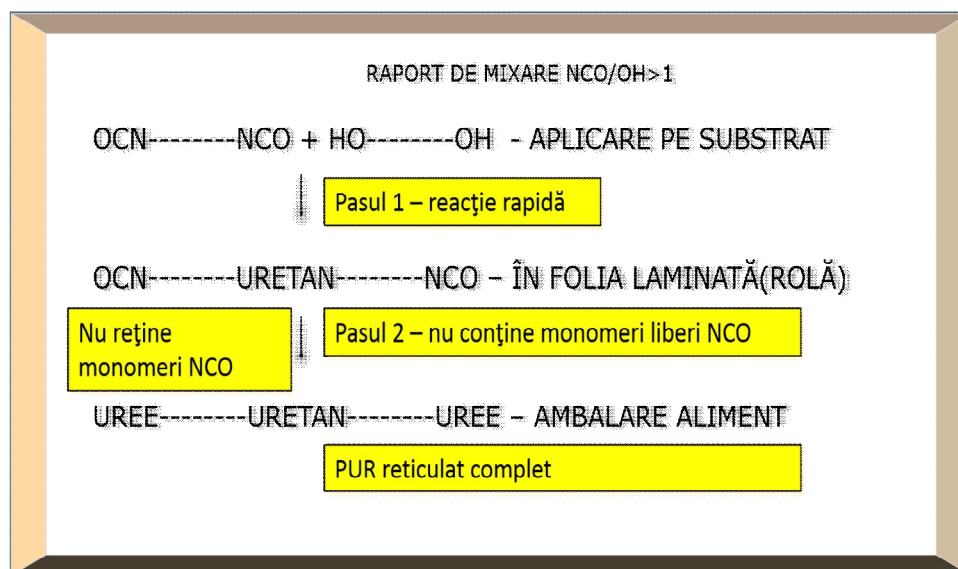
**Fig.3.2.** Mecanismul de reticulare al unui adeziv PUR standard cu 2 componente

În special pentru aplicațiile de performanțe standard și medii este repede atinsă o putere de lipire, ce permite ambalajului să reziste condițiilor de la linia de ambalare, dar izocianații monomerici liberi pot fi încă prezenți în stratul de adeziv având posibilitatea de a migra în alimentele ce nu sunt uscate.

Trebuie să înțelegem întru totul factorii ce influențează timpul de reticulare al unui adeziv poliuretanic până ce laminatul este sigur pentru contactul indirect cu alimentele în vederea dezvoltării sistemelor "inteligente".

Pare a fi evident faptul, că concentrația de izocianați dintr-un component NCO, ca și sursă a aminelor aromatice este importantă. Luând în considerare doar nivelul de monomer liber pentru a decide ce adezivi să fie folosiți, ar fi o greșală deoarece mecanismul de tratare are o influență mai puternică decât concentrația de monomer. Alți factori care influențează timpul de reticulare sunt legați de substraturi, de procesul de laminare și condițiile de depozitare ale roloilor pentru a fi în conformitate cu reglementările ce privesc alimentele.

Însă a apărut a 3-a generație de adezivi de laminare poliuretanic bicompenți, pe bază de solvent și fără solvent, cu un mecanism de reticulare inteligent furnizând, astfel, timpi de tratare semnificativ reduși, până ce adezivii sunt fără aminele migratoare, chiar și pentru a fi în conformitate cu limita de detectare de 0,01 mg/l (măsurat prin metoda de testare cu spectrometrul).



**Fig.3.3.** Mecanism de reticulare inteligent cu 2 componente, modificat cu chimie inteligentă

În ultimii ani, noi tipuri de sisteme de adezivi tip poliuretani au fost obținute în urma cercetărilor, și au fost introduse pe piață. Aceste sisteme se bazează pe tehnologia generației a 3-a, cu avantaje suplimentare.

Rezultatul modificării tehnologiei procesului, ce corespunde cu generația a 3 a de adezivi, constă în adezivii poliuretani ai generației a 4-a, ce combină mecanismul de tratare inteligent cu niveluri foarte scăzute de monomer izocianat (<1%), ducând, astfel, la timpi de tratare foarte scurți la temperatura camerei pentru substraturile critice.

Adezivii fără solvent ai generației a 3-a și a 4-a pot fi aplicați și la 70-80°C, lucru care face folosirea lor mult mai complicată, în comparație cu sistemele obișnuite ale generației a 2-a care sunt lichide la temperatura camerei și sunt aplicabile la 40°C.

Având în vedere cerințele pieței pentru adezivi fără solvent la nivel mondial, utilizați în ambalajele flexibile, convertorii sunt interesați în principal de sistemele pentru uz general combinând ușurința folosirii cu o bună prelucrare și cu o reticulare rapidă, în special în ceea ce privește performanța fizică și siguranța alimentelor. Eforturile departamentelor de cercetare și dezvoltare din lume au dus acum șase ani la introducerea cu succes, pe piață, a adezivilor fără solvent universali care combină folosirea ușoară a adezivilor fără solvent ai generației a 2-a cu timpi de reticulare mult mai scurți, pentru a fi siguri la contactul indirect cu alimentele [25], [45], [91], [93], [119].

Între timp, categorii universale bine-cunoscute ca Liofol UR7732/UR6084 și Liofol UR7780/UR6080 au fost recunoscute de către mulți convertori pentru îndeplinirea cerințelor pieței din zilele noastre.

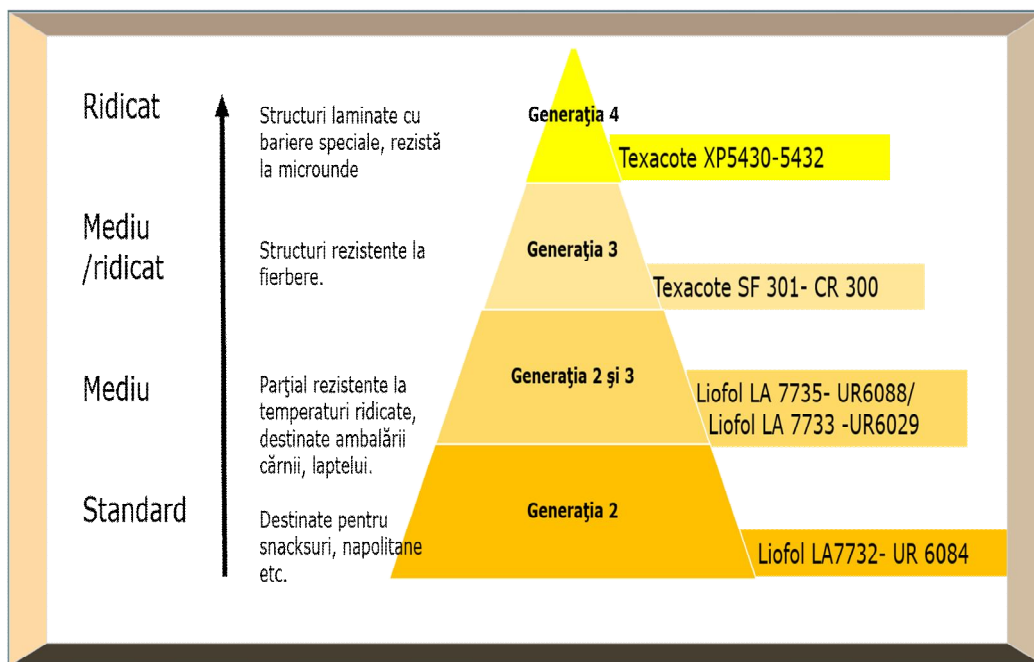
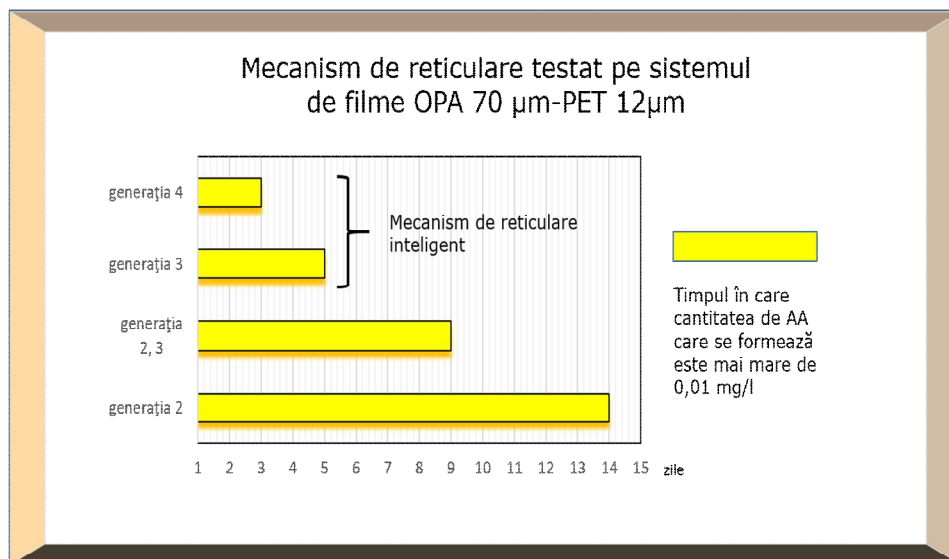


Fig.3.4. Generații PUR fără solvent si domenii de aplicare

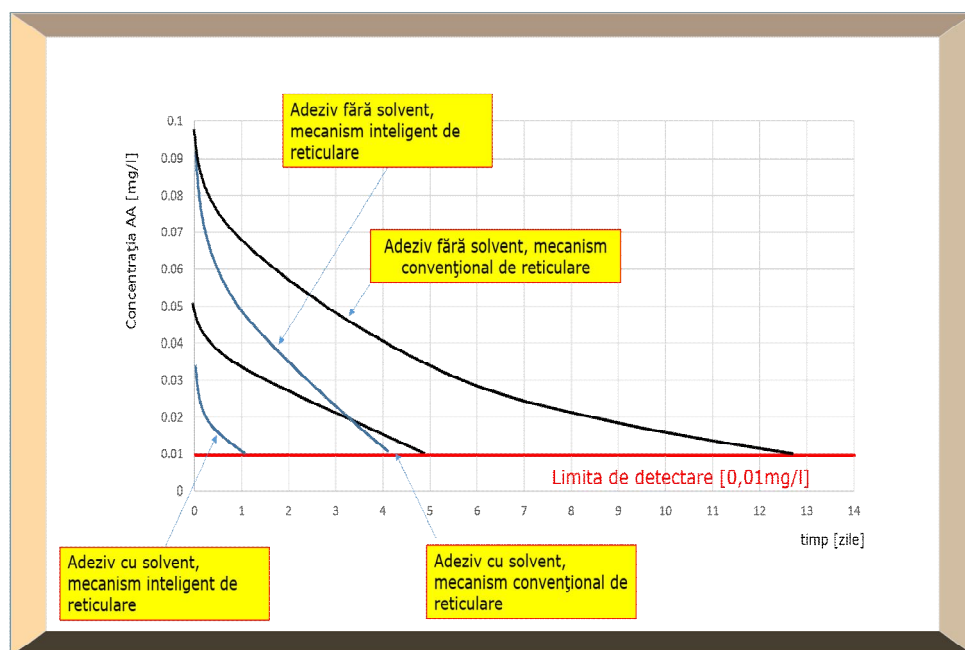


**Fig.3.5.** Mecanismul de reticulare inteligent

Subiectul migrării aminelor aromatice primare a fost discutat, mai ales, cu privire la adezivii fără solvent.

Este adevărat ca materialele pentru ambalare laminate cu adezivi pe bază de solvent sunt sigure și mai rapide pentru contactul indirect cu alimentele în comparație cu adezivii fără solvent corespunzători, cu condiția ca mecanismul de tratare să rămână la fel [77].

Un sistem pe bază de solvent care reticulează în conformitate cu mecanismul standard de tratare necesită, în primul rând, mai mult timp pentru a fi sigur pentru contactul indirect cu alimentele decât un sistem fără solvent care urmează mecanismele de reticulare inteligente.



**Fig.3.6.** Sisteme PUR cu 2 componente

Din acest motiv, pe piață au apărut câteva produse noi pe bază de solvent la portofoliul produselor de laminare pe bază de solvent.

Noile produse, așa-numitele sisteme pe bază de solvent ale generației a 4-a, au câteva avantaje suplimentare pe lângă faptul că aceste laminate, produse cu acest sistem sunt foarte rapide în a fi în conformitate cu reglementările privitoare la ambalarea flexibilă a alimentelor.

Unul din avantaje constă în caracterul extrem de solid al acestor sisteme care permite clienților să producă la viteze mai ridicate dar, la același sau chiar un cost mai scăzut de energie.

Alte avantaje constau în umezirea foarte bună, chiar și în cazul unor cerneluri albe și o retenție scăzută a solventului. Un sistem multifuncțional de adezivi care poate fi folosit pentru o gamă largă de structuri diferite.

Adezivii multifuncționali sunt recomandați pentru a obține o rezistență bună împotriva alimentelor și condimentelor agresive [111], [118].

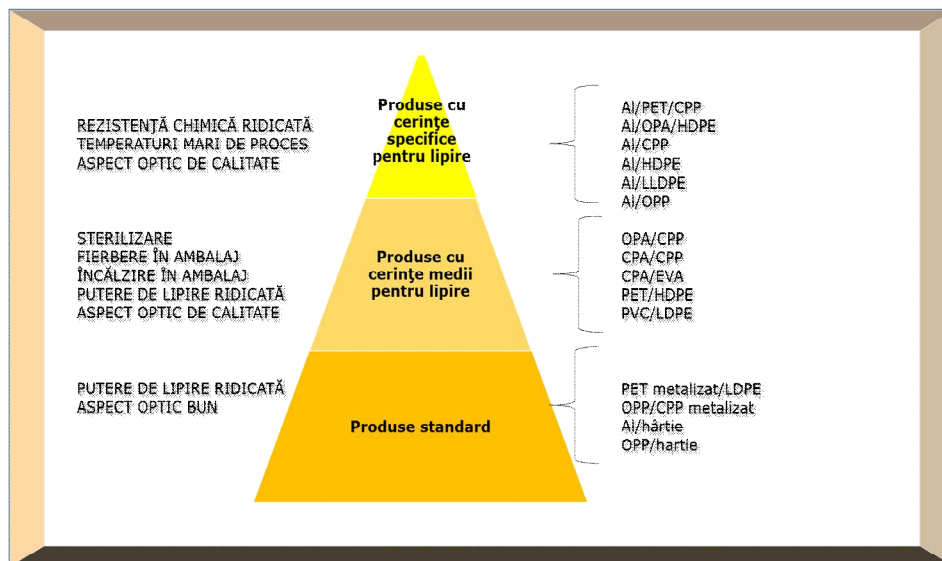


Fig.3.7. Gama de produse de ambalare flexibilă

### Sumar

Adezivii de laminare poliuretani bicomponenti, cu și fără solvenți și cu mecanisme chimice inteligente oferă timpi de reticulare scurți pentru a îndeplini cerințele ambalării în siguranță a alimentelor combinate cu o performanță excelentă pentru fiecare segment al pieței [114], fig.3.7.

## 3.2. Validarea caracteristicilor tehnice ale adezivilor de laminare

### Descriere

Adezivii de laminare sunt doi compuși poliuretani, bazați pe solvent sau 100% fără solvent.

### Aria de aplicare

Produsele laminate cu acești adezivi bicompenți poliuretani prezintă o putere de lipire foarte mare, au o transparență excelentă, față de majoritatea altor aplicații asemănătoare și au proprietăți deosebite în ceea ce privește rezistența la fierbere în cazul sterilizării ambalajelor de exemplu.

Adezivii de laminare îndeplinesc de asemenea cerințele pentru pachetele cu conținut mare de produs, pentru produse cu vâscozitate mică, lichide.

Aceste cerințe pot în mod special să fie îndeplinite de adezivii ale căror punți de polimerizare oferă o durabilitate a legăturilor chimice din adeziv, bineînțeles adezivii trebuie să aibă și un timp de reticulare rapid, în momentul când adezivul se află între cele două filme.

### Reticularea

Reticularea completă se obține în intervalul de 7-14 zile în condiții normale de temperatură, în așa fel încât să nu fie afectată în vreun fel procesarea laminatelor. Adezivii de înaltă calitate și o joasă migrare au un timp de reticulare mai mare decât alți adezivi, datorita concentrației compușilor activi.

Stocarea la temperaturi mai mari reduce perioada de reticulare, într-o oarecare măsură.



Adezivul reticulat complet trebuie să fie transparent, fără miros, elastic, rezistent la îmbătrânire, rezistent la termosudare pe tot intervalul de temperaturi de termosudare.

### **Stocarea adezivilor**

Cele două componente ale adezivului de laminare, componenta poliolică și componenta cu conținut de izocianat, au de obicei un timp de stocare de 9 luni, când sunt stocate în ambalajul original și nu sunt deschise. Canistrele sunt dotate cu o bandă laterală indicatoare pentru determinarea valabilității adezivului. Unii adezivi mai reactivi au termen de valabilitate redus la 6 luni. Intervalul de temperatură pentru stocare, recomandat este de la 0 °C la 30°C. Ziua fabricației este de obicei un număr din patru cifre alăturat numărului lotului canistrei. Prima cifră - indică anul fabricației, următoarele trei indica ziua din anul respectiv. Odată deschise, canistrele trebuie consumat conținutul în cel mult o zi în cazul componentei cu conținut de izocianat. Componenta poliolică poate fi păstrată și un timp de o lună după deschiderea containerului dar trebuie să fie închis perfect. Rășina, în schimb, reacționează cu oxigenul din aer foarte repede și se întărește, prima dată apare o pojghiță de grosime aproximativ 0,5 cm după care polimerizează treptat și restul conținutului, containerului, de aceea trebuie consumat înainte de 24 de ore.

### **Depunerea adezivului**

De obicei adezivul de laminare se aplică pe folia de polipropilenă tipărită, folia transparentă sau metalizată este cea cu care se laminează, asigurând practic stratul interior al pachetului.

### **Tratamentul Corona**

Pentru a avea în ce se ancora adezivii de laminare, filmele care sunt laminate trebuie să fie tratate Corona, acest tratament are și un efect pozitiv în ceea ce privește uniformitatea adezivului pe suprafața substratului. Metoda de tratare este cea de descărcare electronică efectuată asupra substratului la fabricare. Nivelele de tratare minime pentru cele mai uzuale substraturi, polietilenă și polipropilena sunt 36 mN/m- 38mN/m.

### **Produsele împachetate**

Ingredientele agresive cum ar fi acizii, condimentele, parfumurile, detergenții, pot să afecteze în mod negativ calitățile puterii de lipire ale adezivului folosit. De obicei se face în primele zile după realizarea pachetului un test de rezistență a lipirii, la temperatură ridicată, care va indica și comportarea în timp a adezivului.

### **Solvenți compatibili**

De preferință acetatul de etil se utilizează pentru curățarea adezivului de pe mașină principalul și cel mai folosit este etil acetatul, acetona, dar acetona are un miros mai pregnant și nu este folosită în toate cazurile. Orice alcool, solvenții aromatici cum ar fi toluenul, nu sunt compatibili aplicației. Cantitatea de apă din solvenții de curățare nu trebuie să depășească 300ppm, deoarece reacția cu umiditatea provoacă reticularea adezivului.

### **Mixarea adezivilor**

În măsură să obținem o mixare omogenă, cele două componente ale adezivului trebuie menținute în tancuri la temperaturi de 40 -45 °C. Bineînțeles la mixarea celor două componente nu trebuie să apară diferențe între rația de mixare. În caz ca polioliul va fi în exces, atunci reticularea va avea loc mai greu sau chiar de loc. Dacă rășina este în exces, adezivul se poate întări pe rolele de aplicare.

### **Timpul de aplicare**

Fiecare sistem de adezivi are un anumit timp de aplicare, este timpul limita în care adezivul se poate afla între rolele de aplicare și reacția de reticulare să fie prea avansată. Dacă timpul de aplicare este depășit, se procedează la evacuarea adezivului dintre role și acestea se curăță repede.

#### **Cantitatea de adeziv**

Cantitatea de adeziv necesara unei bune lipiri este între 1,8 g și 2,5 g, în funcție de substrat și culoarea acestuia.

1,8 g/m<sup>2</sup> - recomandat la filme transparente

2- 2,2 g/m<sup>2</sup> - filme tipărite color

2,2-2,5 g/m<sup>2</sup> - pentru filme tipărite cu design alb, galben

#### **Aditivii de alunecare**

Depinzând de puterea și calitatea aditivilor de alunecare aceștia pot să manifeste efecte negative asupra proprietăților adezivului de laminare. Cei mai utilizați aditivi sunt oleoacidamidele (OL) și erucamidele (ER). Agenții de alunecare oferă filmului o buna alunecare pe cilindrii, datorita coeficientului de frecțiune scăzut pe care îl conferă substratului în care sunt dozați 1-2 %. Oleoacidamidele nu sunt atât de reactive cu adezivii de laminare precum sunt erucamidele, deci trebuie luat și acest aspect în considerare, dar și coeficientul de frecare cel mai scăzut este obținut prin intermediul erucamidei.

Înainte de efectuarea laminării pot fi efectuate și evaluări sau teste ale conținutului de agenți de alunecare din substraturi.

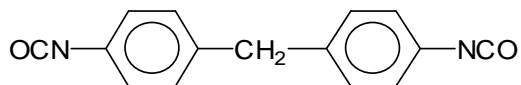
#### **Cerneluri tipografice**

Înainte de tipărirea filmelor ce trebuie laminate trebuie efectuate și teste de compatibilitate între cerneala și adeziv.

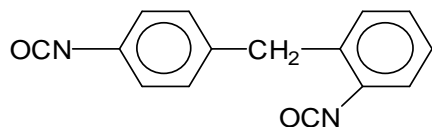
În cazul în care caracteristicile tehnice ale adezivilor sunt compatibile cu aceste cerințe, atunci aceștia poate proceda la testarea industrială a adezivului.

### 3.3. Structurile NCO

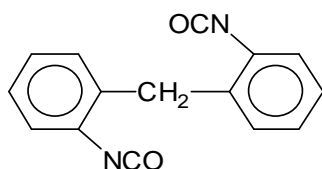
În (fig. 3.8), sunt prezentate structurile aminelor aromatice care se formează în aliment în urma migrării izocianatului din adezivul de laminare în aliment.



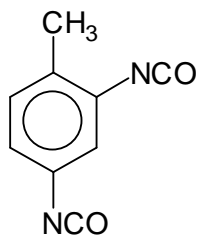
4,4' methylene diisocyanate



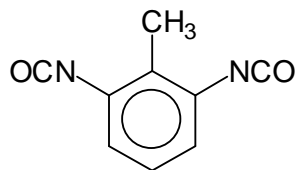
2,4' methylene diisocyanate



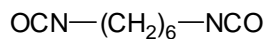
2,2' methylene diisocyanate



2,4' toluene diisocyanate



2,6' toluene diisocyanate



HDI hexamethylene diisocyanate

MW = 168, eq wt. = 84

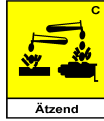






2.5 mPa.s at 25°C

**Fig.3.8.** - Structurile NCO [39],

### 3.4. Substanțele chimice folosite la testul de determinare al aminelor aromatice.

În cazul folosirii substanțelor pentru realizarea experimentului de determinare a aminelor aromatice trebuie ținut cont de toxicitatea și pericolozitatea acestora în conformitate cu specificațiile din (tabelul 3.1).

**Tabel 3.1.** Fraze de risc pentru substanțele utilizate în experiment

Substanțe	Fraze risc 1	Fraze risc 2
1,0 mol HCl Furnizor Merk Acid clorhidric Preparare/ păstrare -Flacon volumetric din sticlă maro	 Ätzend	
Nitrit de sodiu NaNO <sub>2</sub> p.A. Furnizor Merk Preparare/ păstrare- 5 g substanța la 1000 ml apă în flacon de sticlă maro	 Brandfördernd	 Giftig
Sulfamat de amoniu H <sub>2</sub> NSO <sub>3</sub> NH <sub>4</sub> Furnizor Merck Preparare/păstrare- 25 g substanța cu 1000 ml apă în flacon de sticlă maro		
Agent de cuplare C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> .2HCl N-(-Naftil)etilen -diamina dihidroclorica p.A. Furnizor Merck Preparare/păstrare -5 g dizolvate în 500 ml apă în flacon de sticlă maro	 Reizend	
Calibrarea spectrofotometrului C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N.HCl Clorhidrat de anilină, >99% Puritate Furnizor Merk	 Giftig	 Umweltgefährlich
Calibrarea spectrofotometrului, diluare reactivi H <sub>2</sub> O Apa distilată, >99% Puritate Furnizor Merk		
CH <sub>3</sub> COOH Furnizor Merk Acid acetic glacial, >99% Puritate Preparare/ păstrare -Flacon volumetric din sticlă maro. Folosit pentru solutia de 3% simulant alimentar.	 Ätzend	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH Furnizor Merk Alcool etilic, >96% Puritate Preparare/ păstrare -Flacon volumetric din sticlă maro. Folosit pentru solutia de 10-15% simulant alimentar.	 Brandfördernd	

### 3.5. Tipuri de filme folosite în procesul de laminare

#### Materialele plastice pentru fabricarea pachetelor

Plasticele sunt polimeri organici care au lanțul molecular obținut prin adiția sau condensarea unuia sau mai multor monomeri. Polimerizarea unui singur monomer este rezultatul unui homopolimer iar din polimerizarea mai multor tipuri de polimeri rezultă un heteropolimer sau copolimer. La obținerea pachetelor biodegradabile se folosesc și polimeri pe bază de porumb [1].

Plasticele au devenit în timp, materiale principale de ambalare împreună cu hârtia, metalul sau sticla. Plasticele utilizate la ambalare sunt peste 30 la număr, dar cele mai comune sunt: poliolefinele, polivinilii și poliesterii. Acestea mai pot fi împărțite și în rășini termoplastice și rășini termoreactive.

Sunt doar trei rășini termoreactive în ambalajele alimentare. Fenol formaldehida, si formaldehid –ureea, care sunt folosite pentru capacele flacoanelor și poliesteri pentru material plastic armat folosit la fabricarea containerelor industriale de stocare cu volum mare[99].

Majoritatea plasticelor folosite în ambalarea alimentară sunt termo- plastice, ceea ce înseamnă că acestea pot fi înmuiate prin încălzire și întărite prin răcire. Chimic, termoplasticele pot fi considerate ca fiind derivate ale etilenei ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ), în care un hidrogen este înlocuit de o grupare –  $\text{CH}_3$ , - Cl, -F, - $\text{C}_6\text{H}_5$ , sau altele. Aceste plastice mai sunt numite și plastice vinil deoarece contin grupări  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  sau poliolefine deoarece polimerul conține legaturi olefinice. Pot fi folosite si materiale pe baza de biopolimer cum ar fi cel din porumb [1], [26].

Principalele avantaje ale materialelor destinate împachetării alimentelor sunt:

- barieră împotriva vaporilor de apă și a gazelor, barieră antimicrobială;
- rezistență mare
- flexibilitatea designului
- rezistență bună la rupere
- prelucrare la viteza mare
- transparentă bună
- bună printabilitate
- termocontractibilitate
- ușor de laminat
- preț scăzut

**Polietilena:** Este un polimer al etilenei, este folosită în cea mai mare proporție în ambalaje.

**Polietilena de joasă densitate (LDPE),** este obținută prin polimerizarea etilenei gaz, la presiuni mari, de 1000- 3000 atmosfere și temperaturi între 100°C- 300°C. Densitatea filmului este de 910 până la 940  $\text{kg/m}^3$ . LDPE este un material moale, ușor translucid, flexibil, termocontractibil. Posedă o bună rezistență la majoritatea chimicalelor, are o bună barieră față de vaporii de apă și gaze, dar nu are o bună bariera față de  $\text{O}_2$ . Are o bună permeabilitate la uleiurile volatile și se umflă în contact cu grăsimile și uleiul. LDPE are o bună putere de lipire, se poate folosi ca strat de laminare. Este folosit la fabricarea pungilor, foliilor termocontractibile, sticlelor etc.

#### **Polietilena liniară de joasă densitate (LLDPE)**

Este în general mai puternică decât LDPE, dar are proprietăți similare. Termenul "liniară" în LLDPE este folosit ca să simbolizeze absența punților între lanțurile

polimerice. Datorită acestui fapt, LLDPE este mai cristalin, dar mai puțin transparent decât LDPE, are rezistență la împungere și întindere mai mare.

Densitatea filmului de LLDPE este între 900 și 920 kg/m<sup>3</sup>. LLDPE combină caracteristicile LDPE cu HDPE. Avantajul LLDPE asupra LDPE este rezistența chimică îmbunătățită, performanța îmbunătățită la temperaturi mari și mici, suprafața sticloasă, mare rezistență la o densitate scăzută, calități mai bune la termosudare și o rezistență mai mare la condițiile de mediu.

**Polietilena de înaltă densitate (HDPE)**, este un polimer nepolar, termoplast linear, care posedă mai multe structuri lineare decât LDPE. HDPE este un material mai rigid și mai dur decât LDPE sau LLDPE, iar intervalul de densitate este între 941 până la 965 kg/m<sup>3</sup>. Rezistența chimică a HDPE este superioară LDPE și are o mai bună rezistență și față de uleiuri și grăsimi. Filmul HDPE oferă o protecție excelentă împotriva umidității și o semnificativă scădere a permeabilității față de gaze, dar are o opacitate mai mare decât LDPE, din acest punct de vedere fiind mai comparabilă ca aspect cu hârtia decât cu filmele transparente [33].

**Polipropilena (PP)**, este un polimer liniar conținând puține sau nici o nesaturare, PP are o densitate mai mică de 910 kg/m<sup>3</sup> și un punct de înmuiere de 140 până la 150°C mai mare decât la PE, are o transmisie a vaporilor mai mică, o permeabilitate medie a gazelor, bună rezistență la uleiuri și chimicale, bună rezistență la abraziune, stabilitate mare la temperaturi ridicate, foarte bună transparență și claritate. Poate fi folosită la temperaturi mari de procesare, precum și la produse alimentare care necesită un tratament termic înainte de consum. Unul dintre dezavantaje îl constituie faptul că nu se recomandă păstrarea la rece, deoarece PP devine casant, fapt care poate fi rezolvat prin adăugarea unui procent de 4-5 % polietilenă la fabricație.

**Polistirenul (PS)**: Este produs prin polimerizarea stirenului. Este transparent, dar are proprietăți barieră slabe. Poate fi suflat, extrudat, termoformat, injectat în matrice. Materialul este folosit la împachetarea vegetalelor, mâncărurilor proaspete, cărnii, iaurtului sau alte produse lactate, deasemenea este folosit și la învelirea fructelor. Orientarea biaxială dă filmului o putere suplimentară, precum și o duritate crescută și se numește polistiren bioorientat (OPS).

**Policarbonat (PC)** Este asemănător cu sticla, rezistent la căldură, sterilizabil până la 130°C și este disponibil sub formă de film, containere rigide, dar are destul de multe aplicații pentru împachetarea alimentară.

**Policlorura de vinil (PVC)**: Există două tipuri: rigidă și plastic. Forma rigidă are o bună barieră pentru gaze și rezistență la grăsimi. PVC îmbunătățit este folosit pentru fabricarea cutiilor de margarină, pentru fabricarea sticlelor de apă minerală transparentă, flacoane pentru ulei, sucuri naturale, băuturi carbogazoase, bere. Forma plastică este folosită la împachetarea cărnii, fructe, vegetale, filme termocontractibile pentru paleți.

**Policlorura de viniliden (PVDC)**: PVDC are cea mai scăzută permeabilitate pentru vapori de apă, oxigen și bioxid de carbon comparative cu toate filmele plastic folosite pe lângă faptul că este rezistent la grăsimi și chimicale. PVDC este folosit ca material de laminare cu polietilena, polipropilena, sau alte materiale pentru a îmbunătăți proprietățile barieră native ale plasticelor. PVDC este folosit pentru împachetarea materialelor dense cum ar fi cașcavalul, brânza.

**Hidroxi etilen vinil (EVOH)**: Copolimerii EVOH oferă o bună procesabilitate precum și o bună barieră gaz precum și împotriva mirosurilor sau aromelor precum și a solvenților. Sunt acele caracteristici care au permis containerelor din plastic cu strat de EVOH să înlocuiască sticla și metalul pentru unele ambalaje

alimentare. Este un polimer folosit pentru containere cu barieră, la fabricarea ambalajelor aseptice.

**Polietilen tereftalatul (PET):** PET este un polimer termoplastic, liniar. Flacoanele din PET și filmele au structură amorfă cu cristalinitate mică și o excelentă transparență. Proprietățile care ies în evidență sunt rezistența mare la întindere, excelenta rezistență chimică, material ușor, elasticitate și stabilitate pe un interval mare de temperatură (-60 până la 220°C). Are permeabilitate scăzută la umiditate și gaze, dar are slabe proprietăți de lipire. Poate fi laminată cu polietilena pentru a îmbunătăți rezistența. PET se utilizează la o gamă variată de produse, dar în special băuturi [18], [37], [74]. În tabelul 3.2 sunt prezentate formulele structurale și proprietăți fizice ale principalilor monomeri care fac parte din structura ambalajului.

**Tabelul 3.2.** Tipuri de filme folosite în procesul de laminare. [8], [9], [16], [19], [55], [59], [64], [65], [68], [71], [95], [117].

Caracteristici generale	Monomer și polimer
<p><b>Polipropilena (PP)</b></p> <p>Tratament Corona = 29 dyne/cm                      Punct de înmuiere = 32°C                      Punct de topire = 165°C                      Parametru de solubilitate = 8,1 hildebrands                      Permeabilitate (<math>\times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \text{ mm cm}^{-2} \text{ cm Hg}</math>)  <math>N_2 = 0.00</math> la 30°C  <math>O_2 = 23.00</math> la 30°C  <math>CO_2 = 92.00</math> la 30°C  <math>H_2O = 680.00</math> la 25°C 90% RH</p>	<p><math>H_2C=CH-CH_3</math> monomer</p> <p><math>-[CH_2-C(CH_3)H-CH_2-C(CH_3)H]_n-</math> polimer</p>
<p><b>Polietilena (PE)</b></p> <p>Tratament Corona = 31 dyne/cm                      Punct de înmuiere = 70 – 100°C                      Punct de topire = 100 - 127°C</p> <p>Parametru de solubilitate = 7.9 hildebrands                      Permeabilitate (<math>\times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \text{ mm cm}^{-2} \text{ cm Hg}</math>)                      Interval densitate = 0,919 – 0.935 g/cm<sup>3</sup>                      Permeabilitate (<math>\times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \text{ mm cm}^{-2} \text{ cm Hg}</math>)                      Min <math>N_2 = 2.70</math>, max <math>N_2 = 19.00</math> la 30°C                      Min <math>O_2 = 10.60</math>, max <math>O_2 = 55.00</math> la 30°C                      Min <math>CO_2 = 35.00</math>, max <math>CO_2 = 352.00</math> la 30°C                      Min <math>H_2O = 130</math>, max <math>H_2O = 800</math>, la 25°C 90% RH</p>	<p><math>H_2C=CH_2</math> monomer</p> <p><math>-[CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-</math> polimer</p>

<p><b>Polietilenterftalat (PET)</b></p> <p>Tratament Corona= 43 dyne/cm            Parametru de solubilitate = 10.7 hildebrands            Permeabilitate (<math>\times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \text{ mm cm}^{-2} \text{ cm Hg}</math>)  <math>N_2 = 0.05</math> la <math>30^\circ\text{C}</math>  <math>O_2 = 0.22</math> la <math>30^\circ\text{C}</math>  <math>CO_2 = 1.53</math> la <math>30^\circ\text{C}</math>  <math>H_2O = 1\ 300</math> la <math>25^\circ\text{C}</math> 90% RH</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—C(O)—C}_5\text{H}_6\text{—} \\ \text{C(O)—OH} \\ \text{monomer} \end{array}$ $\text{—}[\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—C(O)—C}_5\text{H}_6\text{—} \\ \text{C(O)—O}]_n\text{—}$ <p>polimer</p>
<p><b>Poliamida (nylon)</b></p> <p>Tratament Corona= 46 dyne/cm            Parametru de solubilitate = 13.6 hildebrands            Permeabilitate (<math>\times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \text{ mm cm}^{-2} \text{ cm Hg}</math>)  <math>N_2 = 0.10</math> la <math>30^\circ\text{C}</math>  <math>O_2 = 0.38</math> la <math>30^\circ\text{C}</math>  <math>CO_2 = 1.60</math> la <math>30^\circ\text{C}</math>  <math>H_2O = 7\ 000</math> la <math>25^\circ\text{C}</math> 90% RH</p>	$\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—C(O)—} \\ \text{(CH}_2\text{)}_4\text{—C(O)OH} \\ \text{monomer} \end{array}$ $\text{—}[\text{NH—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH—C(O)—} \\ \text{(CH}_2\text{)}_4\text{—C(O)}]_n\text{—}$ <p>polimer</p>
<p><b>Policlorura de vinil (PVC)</b></p> <p>Tratament Corona= 40 dyne/cm            Punct de înmuiere = <math>65^\circ\text{C}</math>            Punct de topire = <math>180^\circ\text{C}</math>            Parametru de solubilitate = 9.5 - 9.7 hildebrands            Permeabilitate (<math>\times 10^{10} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} \text{ mm cm}^{-2} \text{ cm Hg}</math>)  <math>N_2 = 0.40</math> la <math>30^\circ\text{C}</math>  <math>O_2 = 1.20</math> la <math>30^\circ\text{C}</math>  <math>CO_2 = 10</math> la <math>30^\circ\text{C}</math>  <math>H_2O = 1\ 560</math> la <math>25^\circ\text{C}</math> 90% RH</p>	$\text{H}_2\text{C=CH—Cl}$ $\text{—}[\text{CH}_2\text{—CH(Cl)—CH}_2\text{—} \\ \text{CH(Cl)}]_n\text{—}$
<p><b>Polistiren(PS)</b></p> <p>Tratament Corona= 32 dyne/cm            Parametru de solubilitate = 9.1 hildebrands</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C=CH—C}_6\text{H}_5 \\ \text{—}[\text{CH}_2\text{—C(C}_6\text{H}_5\text{)H—CH}_2\text{—} \\ \text{C(C}_6\text{H}_5\text{)H}]_n\text{—} \end{array}$



### 3.6. Tratamentul Corona

Nivelul tratamentului Corona, (fig.3.9), de pe suprafața foliei scade cu timpul, în mod special când folia este păstrată într-un depozit unde temperaturile sunt ridicate, peste 20 °C.

Pentru ca o folie de polietilenă sau polipropilenă să poată fi laminată, tipărită sau metalizată trebuie să aibă un tratament Corona de minim 38 dynn/cm. Bineînțeles că folia poate fi prelucrată și la un tratament mai mic dar cu niște modificări în proprietățile cernelurilor, adăugare de promotori pentru adeziune cum ar fi nitroceluloza iar în cazul laminării a unor adezivi de laminare cu timpi de reticulare foarte rapizi. Există și posibilitatea împrăștiării tratamentului Corona atât pe mașinile de tipărit cât și pe mașinile de laminare. Este vorba de un tratament de 200- 300 Watt care aduce o îmbunătățire a tratamentului de 2-3 dynn față de tratamentul existent. De exemplu putem ridica puterea tratamentului de la 36 dynn la 38 dynn.

În cazul în care există nivele ridicate de aditivare a filmelor, acești aditivi pot fi descompuși de acest tratament Corona, pentru a expune polietilena și polipropilena în vederea aderenței adezivului de laminare.

La stocare, în special în condiții de căldură, oligomerii de masă moleculară joasă de PET & Nylon migrează la suprafața filmului. Adezivul se leagă prin urmare la acești oligomeri care sunt ajunși la suprafața foliei și nu la baza polimerului. Acești oligomeri care ar crea probleme laminării sunt arși de acest tratament Corona reducându-se eșecul laminării.

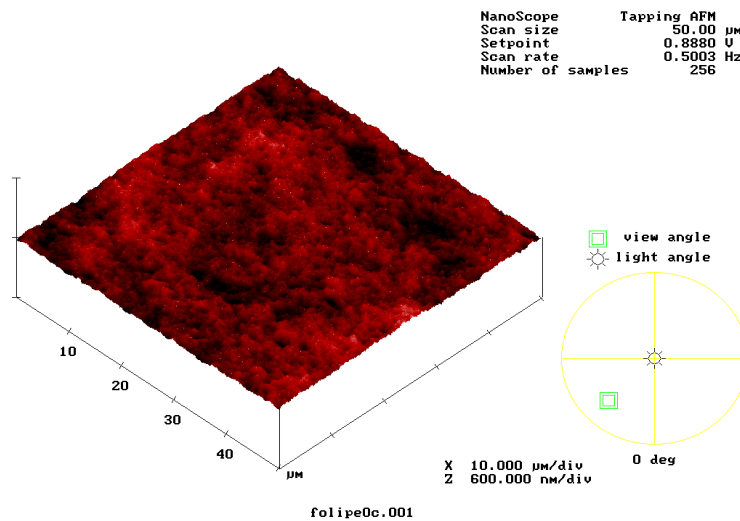
Tensiunea de suprafață (tratamentul Corona) trebuie măsurată cu ajutorul unor creioane de testare sau cu ajutorul unor cerneluri aplicate pe suprafața foliei cu o pensulă. Acestea sunt de obicei achiziționate de la producătorii specifici de astfel de testere. Dacă cerneala aplicată se strânge sub formă de stropi, în câteva secunde (1- 4), atunci înseamnă că tratamentul respectiv este mai mic decât cel specificat pe cerneala de testare.

Se continuă cu aplicarea unei alte cerneluri cu un indicator mai slab până se identifică tratamentul existent pe suprafața foliei.

Sticlulele cu cerneală cât și creioanele de tratament trebuie păstrate tot timpul închise și la o temperatura mai mică de 20 °C.

Când sunt expuse la temperaturi ridicate instrumentele de măsurat tensiunea de suprafață își modifică proprietățile și nu mai indică valorile reale. De asemenea acestea pot fi contaminate cu aditivi sau diferiți agenți din structura foliei.

### Polietilena/Polipropilena netratată



### Polietilena/polipropilena cu tratament Corona

#### PE-film with corona treatment

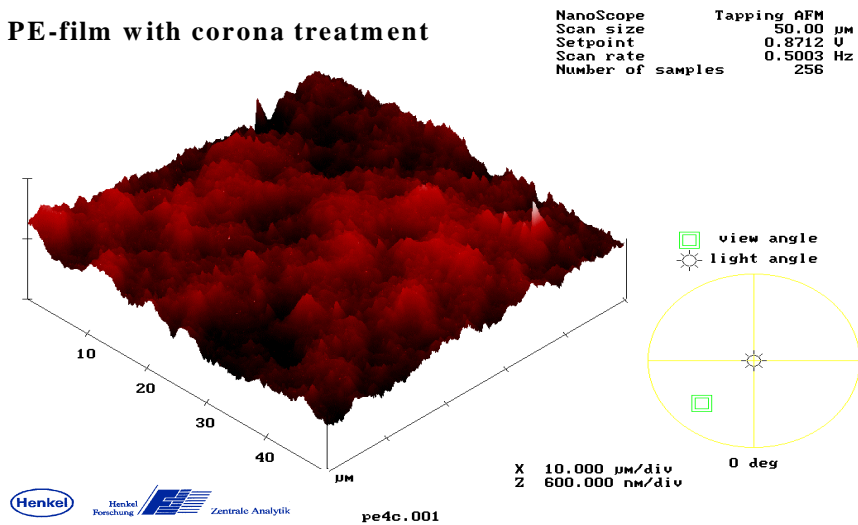


Fig.3.9. Tratamentul Corona [79]

### **3.7. Adezivii poliuretatici în industria ambalării alimentare și în grafica de înaltă calitate**

O dată cu introducerea primului adeziv de poliuretan reactiv pentru lipire la conferința DRUPA 1988 în Düsseldorf, Germania, industria de adezivi a prezentat o adevărată inovație pentru industria grafică și a ambalajelor alimentare.

Capacitatea excepțională de aderență a poliuretanului, împreună cu forța peliculei sale formată în urma tratării cu adeziv, face posibilă acum pentru producătorii de ambalaje și tipografii offset, executarea de lipituri care până acum au fost considerate de nerealizat [65], [76].

Adezivii PUR sunt produse de masă din prepolimeri de poliuretan cu grupuri terminale reactive, care, expuse la umiditatea aerului și /sau a hârtiei după aplicare, declanșează o reacție de structură reticulară (reacție cross linking).

Prepolimerii se umezesc și penetrează materialul plastic și hârtia, contribuind astfel la un grad înalt de aderență și în consecință, un grad înalt de rezistență la tracțiune a filmelor și hârtiei. După ce pelicula de poliuretan de structură reticulară (cross-linkage) prezintă un grad înalt de coeziune, evidențiat într-o durabilitate extrem de ridicată a peliculelor de adeziv, aceasta le conferă insensibilitate la ulei și solvenți ai cernelii de imprimat și le dă rezistență pe timp îndelungat[90].

Lipiturile pe bază de poliuretan sunt sigure la temperaturi de până la 120°C fără pierderea calității, și chiar și la minus 40°C nu devin fragile, dar rămân elastice. Datorită puterii extreme a PUR, chiar și procesele de reciclare sunt mai sigure, pentru ca PUR poate fi triat fără dificultate în procesul de recuperare a hârtiei.

În ciuda acestor avantaje evidente, a durat câțiva ani până ce acest produs a devenit cunoscut în industria ambalajelor și cea grafică.

Ezitățile în acceptarea acestui nou adeziv în industria grafică și a ambalajelor nu au fost rezultatul performanțelor lui, de vreme ce adezivii pe bază de poliuretan și-au dovedit deja performanțele în multe segmente de piață, ca de exemplu industria de automobile, industria mobilei. În schimb, motivul a fost acela ca procesarea sistemelor reactive nu a fost făcută încă în industria grafică. Pentru a utiliza astfel de sisteme cu succes, trebuie făcute modificări importante de echipament. De exemplu, este nevoie de rezervoare protejate (cu pereți dubli), pentru mutarea acestor adezivi fragili din rezervorul de lipici, pe perioada curățării acestuia. În completare, este nevoie de optimizarea temperaturii de lucru, cu scopul de a reduce stresul termic asupra adezivilor, substanțele reactive fiind mult mai pretențioase în acest sens [72].

Un alt obstacol în introducerea rapidă a tehnologiei adezivilor PUR l-a constituit nevoia de dispozitive noi de topire în completarea dispozitivelor modificate în scopul noii aplicații, așa numita investiție necesară. Deoarece adezivii pe baza de poliuretan sunt sisteme care trebuie ferite de umiditate, în timpul producției, transportului și aplicării lor, este necesară protejarea acestor adezivi împotriva umidității din aer. Din acest motiv, acești adezivi sunt transportați de exemplu în butoaie care sunt golite cu așa numitele amestecătoare de butoi.

Utilizarea amestecătoarelor este avantajoasă deoarece asigură o izolare permanentă garantată a adezivilor împotriva umidității din aer și se realizează o

"amestecare preferențială", ceea ce înseamnă că numai cantitatea necesară imediat este amestecată și de aceea nu se exercită un stres termic prea mare asupra sistemului.

Așa cum era de așteptat, totuși, s-a observat curând că rezistența cărților, filmelor lipite cu ajutorul adezivilor PUR este net superioară celor legate cu ajutorul altor sisteme. Din acest motiv, nu a durat mult până când inginerii mecanici au furnizat dispozitive adecvate de aplicare și amestecare. Astăzi, fabricarea de produse dificile la lipit cu PUR constituie "ultimul răcnet". Exemple sunt produsele fabricate cu hârtie lipită masiv cu clei sau hârtie lăcuită, hârtie cu protecție UV, hârtie imprimată în întregime, produse expuse uzurii în timpul folosirii, ca de exemplu manualele pentru computere, sau produse expuse variației de temperaturi extreme, cum ar fi hărți turistice sau cărți tehnice de turisme și totalitatea ambalajelor alimentare laminate pe bază de polimer. Chiar și pentru aceste produse speciale, poate fi atinsă o viteză de lucru a mașinilor mai mare de 10.000 bucăți pe oră.

În afară de aplicarea clasică cu role cum se face în cazul filmelor, aplicarea prin sistem de diuze a lipiciului la baza fiecărei cărți care este ținută fix de o clemă și sisteme inovatoare de amestecuri fluide au fost dezvoltate pentru procesarea adezivilor PUR. Aceasta permite reducerea grosimii stratului aplicat la 0,3 mm și chiar mai puțin, ceea ce conduce la o excelentă calitate a stratului plat aplicat. Prin reducerea grosimii peliculei (50% sau mai puțin în comparație cu adezivii de acetat de vinil etilenă), avantajul de lungă durată a adezivilor PUR compensează aproape în totalitate prețurile lor ridicate.

### **A treia generație de adezivi PUR (poliuretan)**

Adezivii din prima generație de PUR reactiv ce au fost introduși pe piață la sfârșitul anilor nouăzeci și începutul anilor nouăzeci, erau caracterizați prin creșterea rapidă a vâscozității în timpul procesării și o forță crudă scăzută, aceasta este forța inițială mică rezultată prin răcirea fizică imediată, după părăsirea dispozitivelor de lipit.

Reacția chimică ce conduce la forța finală cât și la proprietăți excelente era de durată a 3- 6 zile în funcție de nivelul de umiditate. Din aceasta cauză, produsele puteau fi transportate numai după această perioadă de timp, după ce au atins nivelul cerut de performanțe. La sfârșitul anilor 90, a doua generație de adezivi PUR au fost tratate considerabil mai repede, astfel că, după o perioadă comparativă scurtă de timp, (mai puțin de 3 zile) forța finală cât și uzura erau garantate. Astăzi, a treia generație de produse se află pe piață și dezvoltă o reacție chimică rapidă. Prin utilizarea sistemelor rapide, se garantează posibilitatea utilizării produselor lipite într-un interval de 6 - 16 ore.

Aceste sisteme nou dezvoltate, prezintă vâscozitate de procesare scăzută, o bună forță inițială și în mod special o foarte bună stabilitate a vâscozității în timpul procesării, o necesitate particulară pentru amestecătoarele din recipiente. Din aceasta cauză, produsele generației a treia întrunesc toate condițiile cerute de la adezivii de PUR reactiv pentru a fi lipiciuri perfecte în ziua de azi.

De asemenea, aceste produse nou dezvoltate, au simplificat substanțial procesarea adezivilor PUR, ele fiind încă sisteme ce trebuie procesate cu mai multă grijă decât adezivii convenționali. Cu ajutorul produselor speciale de curățat din zilele noastre, reziduurile de adeziv pot fi îndepărtate fără probleme, din recipientele de lipici, pompele, țevile, tuburile și diuzele de aplicare murdare și din oricare alte dispozitive de aplicare. Chiar și adezivul fărâmițat și carbonizat poate fi îndepărtat. Pentru menținerea recipientilor protejați și a altor părți ale

mașinilor cât și pentru pompa palpatorului și unitatea de amestecare în bloc, se găsesc pe piață produse speciale [3], [58], [83].

### **Adezivi PUR cu aplicare în două etape, pentru lipire perfectă**

Pentru aplicații speciale, adezivii PUR se folosesc și în procedeele de lipire perfectă cu aplicarea adezivului în două etape. Prima aplicare a adezivului se face pe blocul cărții, prin role. Se folosesc adezivi de dispersie, care sunt uscați în final în incubatoare cu infraroșu. A doua aplicare a adezivului se face cu sisteme speciale de diuze, care aplică adezivii PUR pe copertă, în timp ce aceasta se deplasează de la stația de încărcare la stația unde coperta este atașată blocului cărții.

### **Adezivi pentru lipiturile laterale**

Datorită unei sofisticate concepții a produselor grafice aflată în evoluție, la folosirea sistemelor convenționale în domeniul lipiturilor laterale și a asamblării finale, problemele sunt create din ce în ce mai mult de migrarea plastifiantilor, de lipituri slabe etc. Noii adezivi PUR pentru lipituri laterale și asamblări finale, au adus un plus de siguranță, astfel încât legatorii pot oferi acum un sistem sigur 100%.

Acesta este util în special pentru producția de "broșuri suedeze". Formulările sunt adecvate pentru sisteme de diuze cu și fără contact pentru lipirea blocului cărții și a copertei, cât și pentru diuza cu fantă sau orificiu rotund. Producătorii de diuze pot adapta cu profesionalism orice tip de dispozitive de lipit.

### **Tratamente duale cu adezivi PUR**

Clienții PUR doresc să utilizeze acești adezivi pentru producția în flux a produselor rotunjite. Problema a fost că forța crudă - adică forța de coeziune - a prepolimerilor cu greutate moleculară relativ mică, nu era suficientă imediat după aplicare pentru a rezista procesului de rotunjire fără ca fluxul de lipici să fie afectat.

Totuși cu următoarea generație de adezivi PUR, așa numitele sisteme de tratare duală, acest deziderat al clienților poate fi îndeplinit. Aceste sisteme sunt adezivi PUR care reacționează mai întâi cu lumina ultravioletă, apoi avansează în mecanismul de tratare a umezelii. Aceasta primă lipire cu lumina ultravioletă durează câteva secunde și produce suficientă forță care să permită realizarea proceselor de rotunjire și obținerea de rezultate de înaltă calitate.

### **Adezivi PUR pentru microemisiile din masa uscată**

La folosirea adezivilor reactivi PUR trebuie luată în considerare emisia de izocianati liberi. Cu toate că procesarea în ziua de astăzi comportă riscuri scăzute dacă adezivii PUR sunt manipulați cu grijă, trebuie crescută presiunea în timpul procesării, pentru reducerea emisiilor de izocianati. Aceasta trebuie făcută, oricum, fără scăderea proprietăților pozitive ale celei de a treia generații de adezivi PUR, cum ar fi fiabilitatea ridicată a oalei, vâscozitatea lor scăzută și creșterea lentă a vâscozității, aderența lor inițială ridicată și tratarea rapidă.

Aceasta luptă a fost stârnită de dezvoltarea adezivilor PUR pentru emisiile din masă uscată care conțin mult mai puțini monomeri de izocianat decât sistemele tradiționale. Nou dezvoltatele produse pentru microemisiile din masa uscată conțin mai puțin de 0,1% monomeri de izocianat și astfel se situează aproape de limitele stabilite prin lege în țările UE care clasifică adezivii PUR ca formule periculoase. Produsele pentru microemisiile din masa uscată eliberează cu până la 90% mai puțin vapori de izocianat la topire, decât adezivii PUR convenționali.

Ceea ce a fost inițiat la sfârșitul anilor 80 ca o tehnologie inovatoare, este astăzi tehnologie de ultim răcnec pentru produsele de grafică de calitate. Sute de instalații de procesare a adezivilor reactivi PUR pentru producția de ambalaje alimentare și tipografii offset ne arată progresul deoarece garantează rezultatele cele mai bune din punct de vedere stabilitate, tratare rapidă și cea mai ridicată aderență inițială. Când se folosesc adezivi PUR pentru microemisiile din masa uscată, este posibilă o reducere cu până la 90% a vaporilor de izocianat, comparativ cu adezivii PUR convenționali [3], [12], [14], [25], [35], [119].

## **Capitolul 4. CERCETARI EXPERIMENTALE PRIVIND OPTIMIZAREA SISTEMELOR DE AMBALARE PENTRU ALIMENTE IN CAZUL FOLOSIRII MASELOR PLASTICE**

### **4.1. Programul experimental în cazul determinării spectrofotometrice.**

#### **4.1.1. Obiectivele determinărilor experimentale**

Caracteristicile fizice și chimice ale ambalajului alimentar și ale adezivilor de laminare folosiți, precum și alte substanțe chimice din procesele anterioare laminării, influențează direct procesul de laminare, testarea și fabricarea pachetului final.

Substratul influențează direct migrarea prin permeabilitatea acestuia și compoziția chimică, grosime.

Viteza de lucru, temperaturile cilindrilor, tensionările, sunt esențiale pentru cunoașterea condițiilor de testare a laminării.

Adezivul de laminare prin compoziția sa, proprietăți fizice și chimice, dozare, timpi de reticulare, calități optice, vâscozitate, cantitate de amine aromatice care se regăsesc în simulantul alimentar la testare, are rolul cel mai important în tot ceea ce privește migrarea, făcând abstracție de componentele cernelurilor, a solvenților, întârziatorilor, aditivilor, agenților de alunecare din substrat și chiar a unor fracțiuni din film.

Prin urmare am stabilit următoarele obiective ale determinărilor experimentale:

Obiectivul principal al determinărilor experimentale al acestei teze îl reprezintă studiul asupra testării migrării componentelor adezivului de laminare din ambalaj în aliment și formarea aminelor aromatice primare în prezenta umidității, prin intermediul spectrofotometriei precum și elaborarea și prezentarea metodei de determinare a migrației aminelor aromatice primare din pelicule multistrat pentru ambalat în produse alimentare.

Cunoscând faptul că nu toate caracteristicile pachetelor sunt asemănătoare și sistemele de adezivi diferă și se manifestă diferit în funcție de condițiile de aplicare, și de mediu.

Obiectivele specifice ale cercetărilor experimentale efectuate asupra adezivului de laminare, substratului și procesului de laminare prezintă rezultate care influențează direct sau indirect migrarea, calitatea pachetului, a laminării, proprietățile fizico-chimice și organoleptice.

Determinarea migrării izocianatului și formării aminelor aromatice primare în cazul utilizării a trei tipuri de substrat diferit și ale trei tipuri de sisteme de adezivi diferite.

Determinarea caracteristicilor fizico- chimice și a unor proprietăți organoleptice ale adezivilor de laminare.

Determinarea rației de mixare adezivului de laminare (testarea dozării adezivului la stația de mixare, și testare IR în filmul laminat)  
Determinarea variației grosimilor substratului BOPP  
Validarea cantității de adeziv depusă pe substrat și cantitatea de adeziv în funcție de viteza de lucru.

#### **4.1.2. Metodica determinărilor experimentale și materialele utilizate.**

Pentru îndeplinirea obiectivelor din acest capitol, au fost urmărite etapele prezentate în metodica generală (fig.4.1.), a determinărilor experimentale.

Cercetările experimentale au fost efectuate în perioada 2008-2012, în cadrul Societății SC MULTIPACK SRL, din localitatea Pântășești județul Bihor, firma componentă a Grupului European Drinks și European Food.

Probele de materii prime constând în adezivi de laminare, folii BOPP, PE, cerneluri flexografice, solvenți, precum și produsele finite cum ar fi foliile laminate sau pachetele, toate au fost prelevate și analizate la SC Multipack SRL.

Au mai fost făcute teste și în străinătate la firma Henkel localitate Düsseldorf, unde s-au executat probele pentru solvenții remanenți, testare IR pentru rația de mixare, tratament Corona.

În ambele locații s-au operat efectiv mașinile de laminat și am obținut produse finite pe care apoi le-am testat.

Proiectele realizate sunt un pas înainte în rezolvarea problemelor de migrație globală și specifică.

La determinarea aminelor aromatice din simulant alimentar a fost elaborată și efectuată metodă spectrofotometrică, aceasta a avut loc la SC Multipack SRL, și s-a folosit la testare un Spectrofotometru Cary Win UV 50.

Determinările IR pentru rația de mixare și solventul remanent au avut loc în Germania prin spectroscopie IR la fel ca și determinările prin cromatografie lichidă pentru determinarea aminelor aromatice.

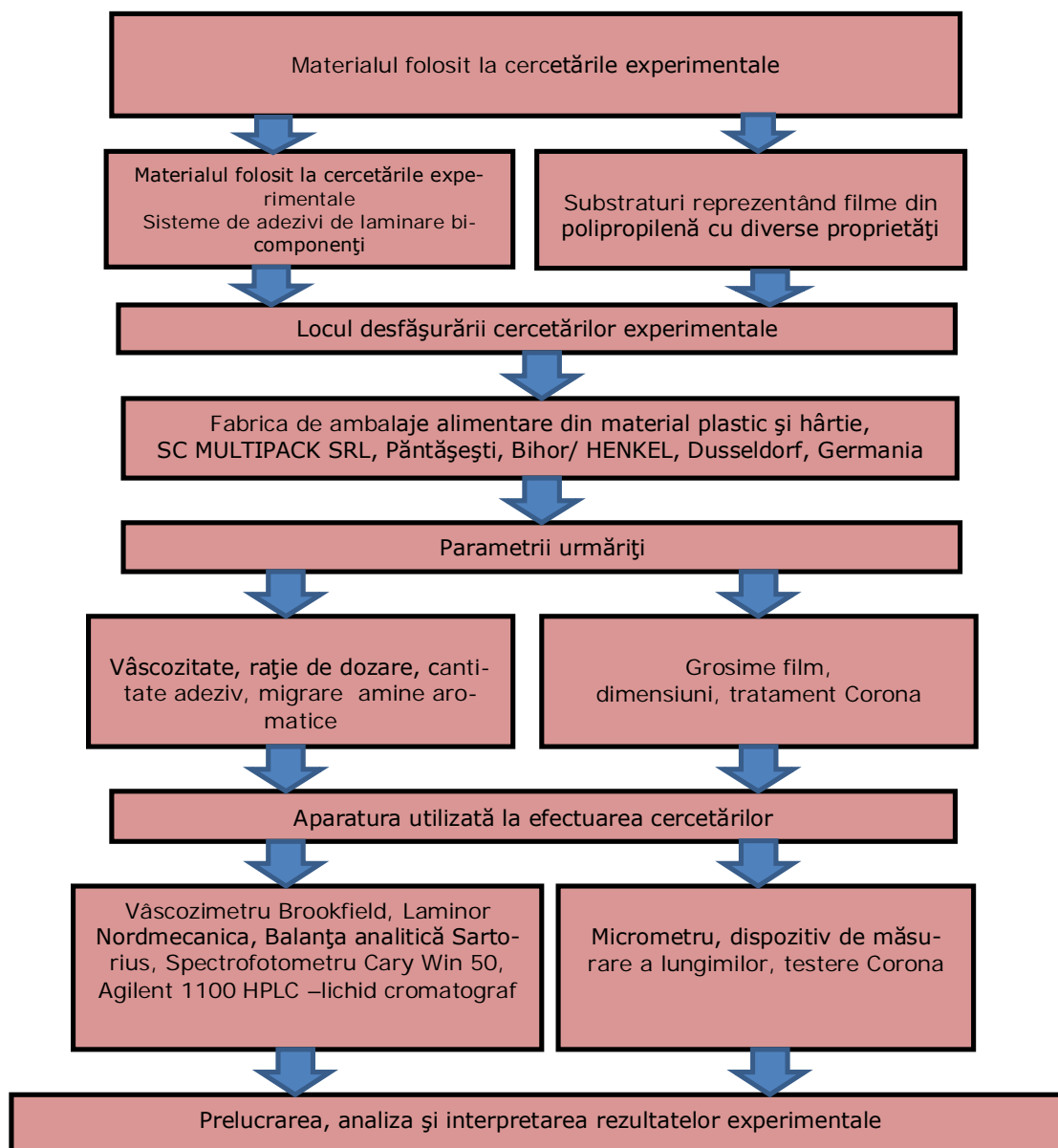
Determinările cantității de adeziv depus la laminare, rația de mixare, au fost determinate la SC MULTIPACK SRL, utilizându-se o balanță analitică Sartorius.

Determinările grosimilor filmelor s-au determinat la SC MULTIPACK SRL cu ajutorul unui ceas comparator (micrometru).

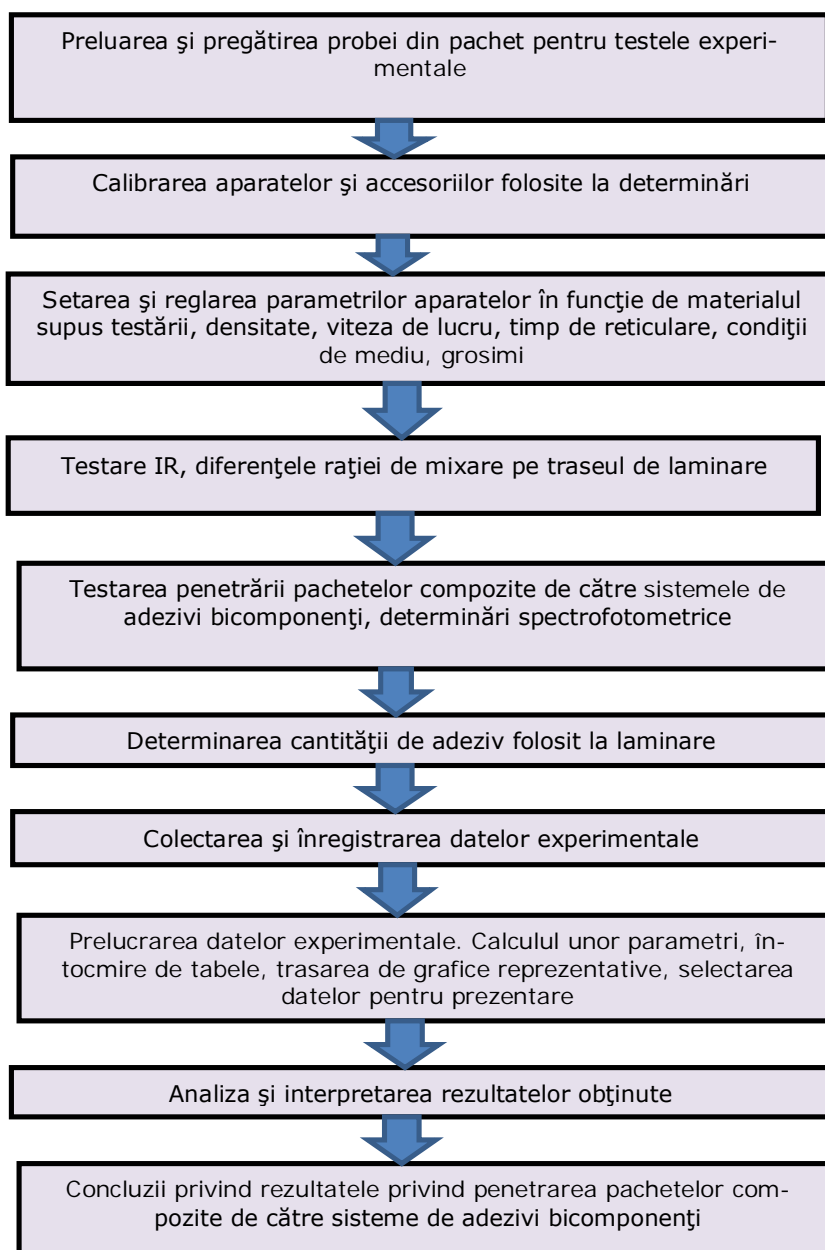
Determinarea proprietăților fizico-chimice și a celor organoleptice au avut loc la SC MULTIPACK SRL și pentru vâscozitate s-a folosit vâscozimetrul Brookfield, iar celelalte caracteristici au fost determinate cu ajutorul laminorului.



Metodica generală a determinării caracteristicilor fizico – chimice ale ambalajului și a determinării migrării fig 4.1.



**Fig.4.1.** Metodica generală a determinării caracteristicilor fizico-chimice ale ambalajului și a determinării migrării. Desfășurarea cercetărilor experimentale a avut loc conform etapelor prezentate în schema bloc din fig.4.2.



**Fig.4.2** – Schema bloc – etapele desfășurării cercetărilor experimentale

## 4.2. Prezentarea sistemelor utilizate și a aparaturii de cercetare

### 4.2.1. Masina de laminat



**Fig.4.3.** Mașina de laminat

Coloana de lipire  
Derulare A (fără ax)  
Rulare (fără ax)  
Coloana de laminare  
Derulare B (fără ax)

Trecerea filmului de la coloana de lipire la coloana de laminare este efectuată prin intermediul unui cadru metalic superior numit „pod”. Încălzirea centrală pentru cilindrii metalici ai mașinii și panoul electric sunt situați în partea din spate a mașinii. Conexiunile mașinii sunt efectuate cu ajutorul unor conducte care trec prin partea superioară a mașinii.

#### 4.2.1.1 Controlul tensiunii filmului

Filmele parcurg traseul mașinii, sunt ghidate de cilindri de rulare metalici care sunt acționați de motoare electrice; viteza acestora putând fi reglată de către operatorul mașinii. Rolele de pe mașină atât cele de aplicare adeziv cât și cele pentru rulare și derularea filmelor sunt perfect sincronizate.

Măsurarea tensiunii este efectuată de rolele cu balans, ajustarea tensiunii în diferite puncte ale mașinii este efectuată schimbând viteza relativă a motoarelor.

Pentru a nu obține un produs prea tensionat fie prin reglarea necorespunzătoare a tensiunii filmului metalizat sau a celui tipărit, se face urmărește cu atenție variația tensiunilor în timpul procesului.

#### **4.2.1.2 Rolele cu balans**

Rolele cu balans sunt un dispozitiv care permit să ținem filmul tensionat în timpul derulării procesului, cu o tensiune care este pe cât posibil constantă, valoarea tensiunii putând fii setată de către operator. Sistemul funcționează în paralel cu motoarele electrice care controlează tensiunea filmului în secțiunea controlată de rolele de balans.

Sistemul este compus din două role inserate în două brațe oscilante și un potențiomtru, care este coaxial cu brațele, potențiometrul trimite un semnal electric proporțional cu poziția angulară a celor două brațe.

Cele două brațe sunt conectate mecanic la doi cilindri pneumatici, operatorul reglează tensiunea filmului prin regularizarea presiunii pneumatice a cilindrilor.

Modificând presiunea pneumatică, se modifică automat și tensiunea filmului.

Partea electronică a mașinii controlează motorul electric destinat balansării brațului pentru a mări sau a scade tensiunea filmului și a obține balanța, în acest mod este menținută poziția centrală a brațului de balans.

Odată ce presiunea pneumatică a rotelor de balans este setată (la valoarea cerută de film), orice variație a tensiunii filmului conduce la o mișcare angulară a rotelor de balans. Partea electronică a mașinii este capabilă să interpreteze variațiile semnalului potențiometrului și să modeleze în timp real torsiunea motorului implicat, în așa fel încât să reseteze valoarea tensiunii precedent reglată.

Componenta electronică face uz de o serie de metode de regularizare complexe prin regulatori electronici digitali, metode proporțional- integrat-derivate.

În cazul în care filmul s-ar rupe rolele de balans pe care funcționează cilindri pneumatici ies de pe traseul normal, un microswich măsoară și afișează prezența unei astfel de situații pe monitorul mașinii.

#### **4.2.1.3. Celulele de încărcare**

Celulele de încărcare sunt traductori electrici care pot oferi un semnal electric proporțional cu o forță. Acești traductori sunt introduși în rola unde aceștia măsoară valoarea tensiunii filmului în timpul funcționării mașinii.

Tensiunea filmului se transformă într-o forță, care este o încărcătură suplimentară pentru suportul rotelor; semnalul electric de ieșire este folosit de componenta electronică pentru a menține valoarea tensiunii la cea setată de către operator.

Dispozitivul funcționează în paralel cu motorul electric care controlează tensiunea filmului în secțiunea controlată de celulele de încărcare. În funcție de diferența dintre semnalul electric provenit de la celulele de încărcare și de setări, motorul accelerează sau decelerează.

În cazul ruperii filmului apare o alarmă pe afișajul mașinii.

#### 4.2.1.4. Motoarele electrice și dispozitivele de control

Unitatea de laminare, și cu motoarele principale dau mașinii viteza de lucru în concordanță cu setările făcute de către operator. Când rolele de balans sau traductorii sesizează o creștere sau descreștere a tensiunii aplicată pe role, care ar fi datorată creșterii acesteia, motoarele principale sunt imediat accelerate sau decelerate în așa fel încât să restaureze tensiunea presetată.

Tabelul 4.1 de mai jos indică motoarele electrice ale mașinii, cu funcțiile relevante în ceea ce privește laminarea și dispozitivele care controlează viteza lor în concordanță cu tensiunea filmului.

**Tabelul 4.1.** Motoare electrice laminor

Motor	Funcție	Tip	Control
M1	Derulare A	Vector	B1
M2	Rola dozare adeziv	Vector	LC1
M3	Rola laminare	Vector	Master
M4	Derulare B	Vector	B4
M5	Rulare	Vector	B5
M6	Metering unit solvent less	Tri fazic	-

#### 4.2.1.5. Principiul de funcționare: laminarea

Procesul de bază constă în laminarea a două filme, în general materiale cu proprietăți diferite.

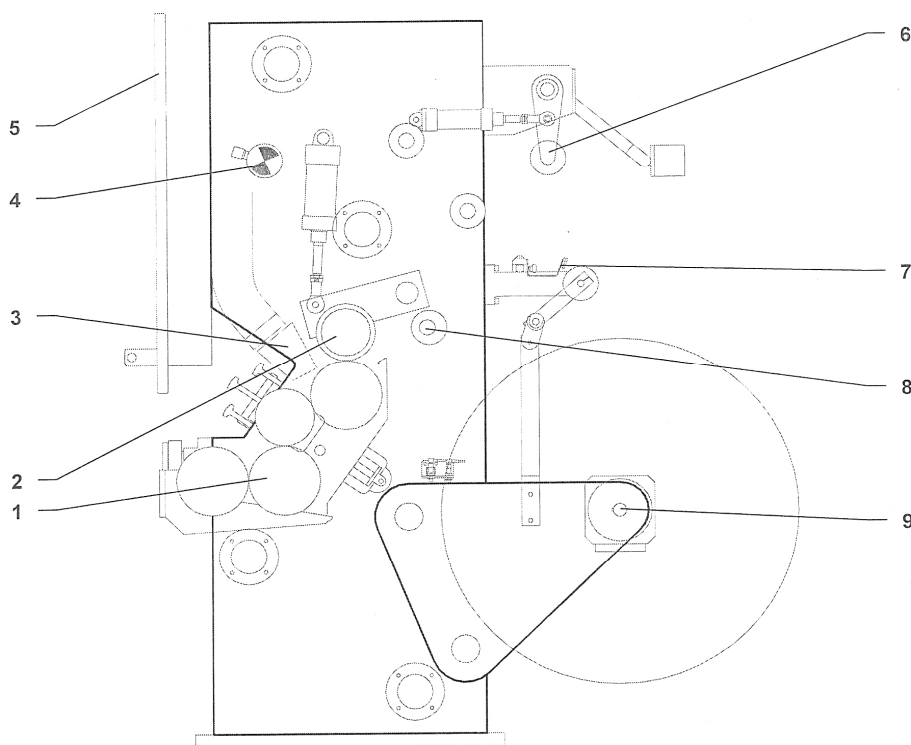
Cele două filme care urmează a fi laminate se află rulate în două role care pot ajunge și la 500- 600 kg, acestea sunt montate la pozițiile de derulare A și B, iar produsul finit este adunat pe rolă pentru rulare. Laminarea se face prin presarea celor două filme unul asupra celuilalt, în timpul trecerii filmului prin cele două role tangențiale, adezivul se depune pe filmul care vine de pe rola A.

Utilizând așa zisa metodă de lipire „Fără solvent”, adică adezivul nu conține solvenți, și nici nu este necesară utilizarea vreunui cuptor de uscare. Produsul laminat nu conține absolut nici o urmă de solvenți, și întreg procesul este mai ecologic. Pe de altă parte tehnica de lipire trebuie mult mai bine controlată și componentele adezivului trebuie amestecate chiar înainte de proces. Din acest motiv mașina este conectată la un sistem independent de dozare a adezivului fără solvent, în acest sistem adezivul este preparat, încălzit și mixat.

Alinierea la suprapunerea filmelor în timpul procesării este asigurată de unități de ghidare. Este posibil ca mașina să efectueze un tratament Corona superficial, care pregătește filmele pentru laminare. Unele dintre rolele de ghidare pe unde trece filmul sunt încălzite la o temperatură ce poate fi controlată, prin intermediul încălzirii centrale, iar altele pot fi răcite.

Posibilitate rulării și derulării în ambele direcții oferă procesului o mai mare flexibilitate.

#### 4.2.1.6. DERULARE A,B



**Fig.4.4.** Derulare A, B.

- 1- unitate pentru depunerea adezivului
- 2- rola de presare și depunere adeziv
- 3- exhaustare
- 4- celula de încărcare LC1
- 5- ușa glisantă
- 6- role cu balans
- 7- unitate de ghidare a traseului
- 8- role pentru centrarea filmului
- 9- Derulare A

Derulare A, B, fig.4.4, sunt unitățile de derulare alimentate de un motor comandat de un invertor electric, tip de control vectorial. Derularea poate fi făcută în sensul acelor de ceasornic dar și invers. Sistemul de prindere a rolei cu film este din două conuri metalice care intră în centrul tubului pe care este înfășurat filmul, și care pot fi retrase la înlocuirea cu o altă rolă. Rolele ce urmează a fi montate pe mașină se alimentează cu ajutorul unor elevatoare electrice speciale.

Unitatea poate fi reglată în funcție de dimensiunile rolei, pentru a le putea centra pe toată mașina. Un sistem de oprire dotat cu senzori inductivi de proximitate, permit controlul mișcărilor conurilor metalice în vederea evitării unor avarii la unitatea de derulare. Există mai multe tipuri de conuri care pot fi montate,

acestea au diametru diferit, lungimi diferite și sunt fabricate dintr-un aliaj de aluminiu pentru tuburile de carton și din oțel pentru tuburile metalice.

#### **4.2.1.7. Tratamentul Corona pe laminor**

Mașina poate fi echipată cu un sistem ce produce tratamentul Corona asupra foliei. Sistemul este compus dintr-un generator, de obicei instalat pe paviment, și o stație de descărcare amplasată la rulare.

Filmul este expus unei mari descărcări electrice la trecerea prin dreptul dispozitivului, mărind astfel rugozitatea suprafeței foliei expuse, prin urmare acest tratament mărește capacitatea de fixare a adezivului.

Filmul care trece de derulare trece peste o rolă și intră în stația de descărcare electrică unde se află mai mulți electrozi plasați circular în jurul rolei, aceștia trimițând descărcări electrice asupra filmului.

Întreg sistemul este etanșat corespunzător pentru a proteja de descărcări electrice nedorite.

Ozonul rezultat în urma descărcărilor este absorbit apoi de o instalație de exhaustare.

#### **4.2.1.8. Unitatea de ghidare automată a foliei**

Unitatea de ghidare instalată la ieșirea de la derulare, ține marginile filmului aliniat perfect, aceste margini pot fi reglate de către operator.

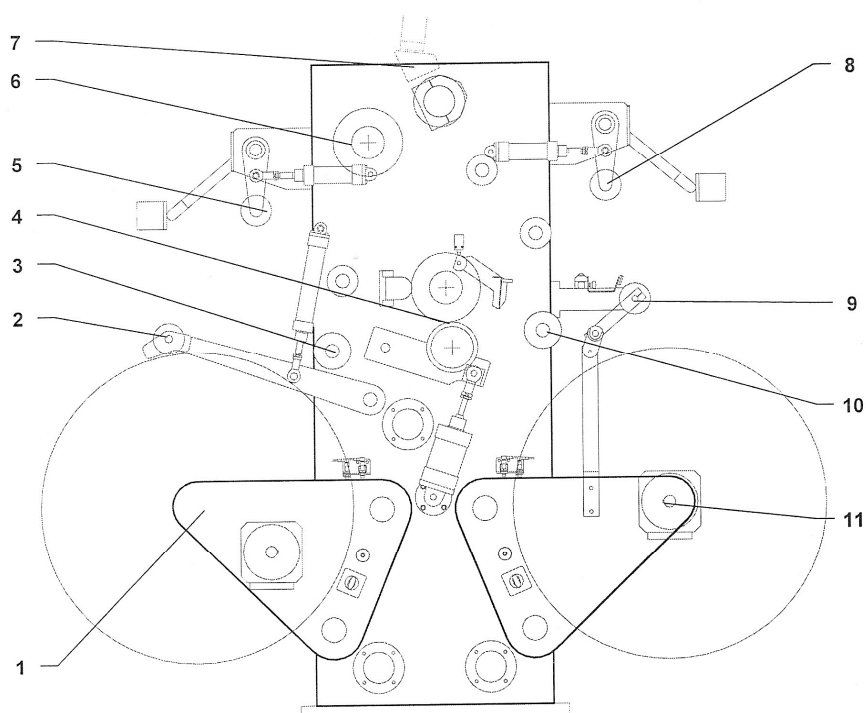
Această unitate operează în paralel cu mișcarea unității de derulare. Pentru a corecta modul de tragere al filmului este necesar să se miște în sens opus întreaga unitate de derulare. În acest fel sistemul permite să se facă corecturi asupra defectelor filmului pe tot parcursul derulării, acesta ar fi cazul rolor slab tensionate în anumite părți ale acestora, în acest fel folia este centrată corespunzător.

Un senzor situat într-o carcasa speciala detectează trecerea filmului și măsoară marginile acestuia.

Odată ce senzorul detectează cea mai mică mișcare eronată a filmului, unitatea de ghidare automată a foliei trage în sens opus întreaga derulare.

Rola transportoare pe unde trece filmul la ieșirea de la derulare este conectată mecanic la placa principală de pe derulare, în acest fel rola transportoare urmează același sens cu rolele de la întreaga derulare.

#### 4.2.1.9. Rularea



**Fig.4.5. Rularea foliei**

- 1- rulare
- 2- rola de presare folie laminată
- 3- rola de centrare folie
- 4- unitate pentru laminare
- 5- rola cu balans
- 6- cilindru de racire
- 7- exhaustare
- 8- rola de balans
- 9- unitate de ghidare
- 10- rola de centrare folie
- 11- derulare B

Funcția acestei unități este rularea foliei laminate în măsura în care se derulează filmele de la derulare A și B.

Din punct de vedere constructiv rularea este același lucru ca și derularea dar este prevăzută cu o rolă de presare acționată de către doi cilindrii pneumatici.





Rolul rolei de presare este acela de a asigura un produs finit compact și de a evita pătrunderea aerului între filmele laminate. Rola de presare se ridică doar la schimbarea produsului.

Când crește diametrul rolei rulate, mașina va scădea treptat tensiunea filmului, însă aceasta poate fi scăzută și de către operator, în urma testărilor efectuate.

#### 4.2.1.10. Unitatea de aplicare a adezivului.

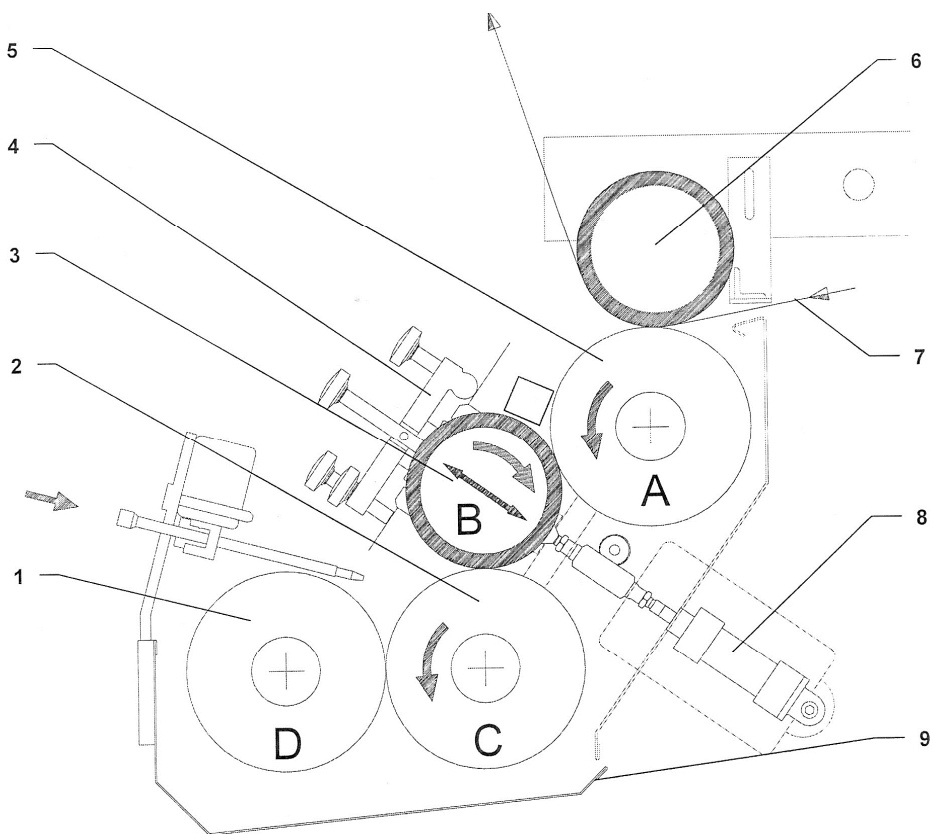


Fig.4.4. Unitatea de aplicare a adezivului.

- 1- cilindru pentru depunere adeziv fix încălzit
- 2- cilindru pentru depunere adeziv mobil
- 3- rola de transfer adeziv din cauciuc
- 4- sistemul de blocare al rolei transfer
- 5- cilindru de crom pentru depunerea adezivului, încălzit
- 6- rola de cauciuc pentru presare
- 7- filmul pe care se depune adezivul
- 8- cilindru pneumatic pentru rola de transfer
- 9- colector reziduuri.

Pentru a depune adeziv pe film, acesta trebuie să treacă peste cilindrul de depunere A, la trecerea peste acest cilindru folia este presată de un cilindru de cauciuc, care este acționat de un cuplu de doi cilindrii pneumatici.

Viteza tangențială a rozelor de aplicare adeziv este menținută aceeași cu viteza rulării filmului, aceasta este cea setată de către unitatea de laminare în concordanță cu setările făcute de către operator.

Adezivul este păstrat între doi cilindri de măsurare, care sunt montați în paralel și la o distanță calibrată 0,08 până la 0,1 mm. Două plăci de teflon care sunt montate în paralel și la o distanță calibrată opresc scurgerea adezivului în lateral, pe cele două plăci se află un senzor de nivel pentru adezivul dintre role, astfel mașina completează deficitul de adeziv și nu permite să fie mai mult adeziv între role.

Rola de măsurare D este de obicei statică în timp ce rola de măsurare C se rotește cu ajutorul unui motor trifazic, controlat de un invertor.

În timpul rotației toată suprafața cilindrilor este acoperită cu un strat de adeziv, astfel grosimea adezivului aplicat va fi undeva între valorile de 0,08-0,1 mm.

Funcția rolei de cauciuc este de a transfera cantitatea corespunzătoare de adeziv de pe rolele de măsurare pe rolele de depunere. Aceasta este conectată mecanic la același motor ca și cilindrii de măsurare (prin intermediul unei curele dințate), dar cu o reducere diferită, ca fapt divers viteza sa este de 10 ori mai mare.

Cei doi suporturi ai rolelor de transfer sunt montați pe dispozitive care sunt conectate la doi cilindri ce sunt acționați pneumatic.

În poziția de așteptare rolele de transfer sunt ridicate de o presiune fixă ce poate fi ajustată de către operator. În timpul procesării rolele de transfer intră în contact cu cilindrii de măsurare și în acest fel adezivul este transferat de pe cilindrii de măsurare pe cilindrii C pe cilindrii de transfer A.

Când viteza de rulare a filmului crește, este necesar să se transfere o cantitate mai mare de adeziv astfel încât este determinată mărirea vitezei de la cilindrii de măsurare și este controlată cantitatea de adeziv ce trebuie aplicată.

Lățimea filmului pe care va fi aplicat adezivul este determinată de către rolele de transfer. Suprafața pe care se dorește aplicarea adezivului este bine definită, partea de cauciuc în surplus este tăiată mecanic înainte de a fi montată pe mașină. În acest mod adezivul este transferat doar pe suprafața de contact a cauciucului intact. În consecință, pentru laminarea foliilor de diverse lățimi se folosesc diverse role de cauciuc tăiate la dimensiunile corespunzătoare; dimensiunile uzuale ar fi: 795 mm, 840 mm, 920 mm, 1060 mm, 1125 mm.

#### **4.2.1.11. Alimentarea cu adeziv**

Pe plăcile de teflon montate în capătul cilindrilor de măsurare se află senzorul de nivel al adezivului, când acesta percepe un nivel insuficient de adeziv, este dozată o nouă cantitate de adeziv între cilindrii.

Adezivul care vine din tancurile de dozare și este pre amestecat trebuie să fie în mod egal distribuit între cilindrii de măsurare. Din acest motiv, la purjarea adezivului între cilindrii este folosit un dispozitiv care se mișcă pe lungimea acestora și depune uniform adezivul, dispozitivul este controlat de către doi cilindri dublu acționați. Conexiunile cilindrilor pneumatici sunt făcute prin doi conectori.

Dispozitivul care se mișcă între cei doi cilindri poate fi setat să se oprească la o anumită distanță la capetele cilindrilor, cu ajutorul a doi pini. Când dispozitivul ajunge să se oprească atunci un senzor pneumatic îi inversează direcția. Când senzorul de nivel măsoară un nivel insuficient atunci dispozitivul de alimentare dozează adeziv.

#### **4.2.1.12. Cilindrii de măsurare**

Cantitatea de adeziv care este preluată pe rolele de aplicare, este constant controlată prin schimbarea vitezei cilindrilor de măsurare. În primul rând, cantitatea de adeziv depinde de distanța dintre cei doi cilindrii, prin urmare această distanță trebuie să fie setată cu o mare acuratețe, ținând cont de faptul ca aceasta este setată manual de către operator înainte de începerea procesului. După începerea procesului distanța dintre cilindrii se va seta cu ajutorul dispozitivului conținut în suportul celor doi cilindrii de dozări, cu care aceștia sunt depărtați și apropiați în funcție de cantitatea de adeziv dorită.

Foarte important este faptul ca cei doi cilindrii trebuie să fie paraleli pentru a evita o depunere neuniformă într-o parte a rolei față de cealaltă.

Cilindrul fix de măsurare, poate fi rotit manual doar pentru a fi curățat de depunerile de adeziv întărit. Un pin cu arc permite blocarea cilindrilor în diverse poziții, fapt folosit tot pentru curățarea acestora.

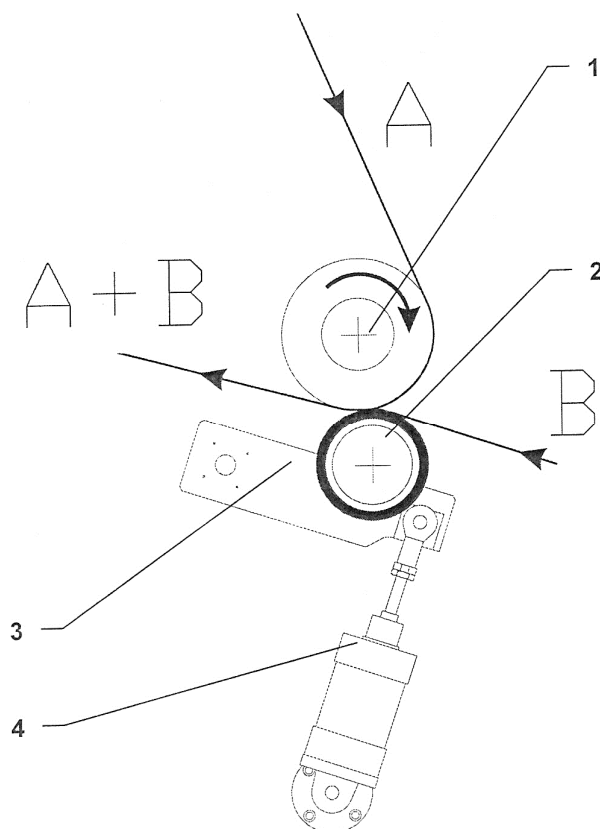
#### **4.2.1.13. Cilindrii de transfer**

Rola de transfer este montată pe doi suportți lubrefiați. Rola de transfer trebuie să fie ușor de înlocuit, din acest motiv este fixată în niște suportți proprii care au două sisteme de închidere ușor de manevrat.

O articulație comună conectată la motor permite să rotim rola de transfer în poziția ridicată sau în poziția de operare.

Articulația poate fi deschisă deșurubând un nit cu o cheie specifică, acest fapt ajută la o schimbare rapidă a rozelor. Încheietura este protejată de o mască de protecție. Un micro întrerupător va opri mașina în momentul în care masca este ridicată.

#### 4.2.1.14. Unitatea de laminare



**Fig.4.7.** Unitatea de laminare

- 1 – cilindru încălzit pentru laminare, încălzit
- 2 – rola de presare cu înveliș de cauciuc
- 3 - braț pentru operarea rolei de cauciuc
- 4 - cilindru pneumatic

Unitatea de laminare este compusă din rolele de laminare, fabricate din oțel cromat, o rolă reglabilă acoperită cu un strat de cauciuc, montat pe două brațe operate de un cuplu de cilindrii pneumatici(fig. 4.7.).

Cele două filme ce urmează a fi laminate trec peste rola de laminare, sunt apoi presate de cilindrul reglabil acoperit cu cauciuc. Folia care vine de la unitatea de aplicare a adezivului conține stratul de adeziv. Prin presarea filmelor împreună cu adezivul între aceste două role are loc practic laminarea.

Rola de presare este inactivă, ea rotindu-se cu ajutorul a doi rulmenți bine gresați, la presarea prin intermediul cilindrilor pneumatici pe cilindrul cromat care este pus în mișcare de un motor în partea laterală a unității de laminare. Motorul transmite mișcarea cilindrului printr-o curea dințată și are un sistem de tensionare a acesteia. Un sistem pneumatic frânează rolele de laminare când se dorește acest lucru.

Cilindrul cromat poate fi încălzit în timpul laminării în funcție de tipul adezivului folosit.

#### 4.2.1.15. Sistemele mașinii de laminat

Cu următoarele tipuri de sisteme este echipata mașina de laminat:

- sistem electric;
- sistem pneumatic;
- sistem de absorbție a vaporilor
- sistem de iluminare
- sistem de încălzire-răcire al rolor a rolor.

#### 4.2.1.16. Datele tehnice ale mașinii

Tipul mașinii: Mașina de laminat Super Simplex SL

Model : L1300

Anul fabricației: 2005

**Tabelul 4.2.** Date tehnice laminor

Date generale:

Viteza maxima de laminare	350m/min
Lățime nominală a mașinii	1300 mm
Lățime maximă	1330 mm
Lățime minimă	650 mm
Diametrul maxim al rolei laminate	1340mm
Lățime maximă de aplicare a adezivului	1315 mm

Sistemul pneumatic

Presiune	7-10 bar
Consum specific al mașinii	80 l/min

Sistemul de încălzire-răcire al rolor

Unitatea de termoreglare a apei

Interval de temperatură	30- 90 °C
Puterea de încălzire electrică	12 kW
Debit pompă	2400l/h(3 bar)
Schimbător de căldură, capacitate nominala de răcire	15000 frig/h
Debitul nominal al apei de răcire	660l/h(la 15 °C)
Presiunea de intrare	2,5- 5 bar

Sistemul de absorbție al vaporilor

Capacitate de exhaustare	3000m <sup>3</sup> /h
--------------------------	-----------------------

Tratamentul Corona

Tratament Corona	600 W
------------------	-------

#### Derulare

Diametru interior tub	60- 80 mm
Diametru maxim rolă	1000 mm
Greutate maximă a rolei	1000 kg
Tensiune minimă a derulării filmului	20 N
Tensiune maximă de derulare	40 N

#### Rulare

Diametru interior tub	60- 80 mm
Diametru maxim rola	1000 mm
Greutate maximă a rolei	1000 kg
Tensiune minimă a rulării filmului	40 N
Tensiune maximă de rulare	550 N

#### Caracteristicile rolor de cauciuc de pe mașină

Rola	Diametr u nominal	Diametr u minim	Tipul cauciucului	Duritatea cauciucului
Rola de presare de la laminare	165 mm	155 mm	Neopres BH	80-85 shori
Rola de apăsare de la rulare	165 mm	155 mm	Neopres BH	80-85 shori
Rola de transfer adeziv	165 mm	155 mm	Polycoat HP/18 F	80 shori

#### Condiții de mediu pentru efectuarea laminării

Temperatura de transport și stocare	1- 50 °C
Temperatura limita de operare	10- 40 °C
Media temperaturilor de operare în 24 de ore	≤ 35 °C
Umiditatea pentru transport și stocare	30- 95 %
Umiditatea de operare	30- 95 %

#### Zgomot

Nivelul zgomotului	< 80 dBA
--------------------	----------

#### 4.2.2. Operarea laminorului - setări optimizate

##### **Întreținerea cilindrilor, mașinii.**

Înainte de efectuarea traseului se curăță mașina de praf și cilindrii de aplicare adeziv pe care pot exista urme de adeziv întărit, se curăță și cilindrii de presare în cazul în care pe aceștia se află urme de cerneală.

##### **Efectuarea traseului**

Se face în conformitate cu schița acestuia, respectând sensul de rulare al cilindrilor de ghidaj. Rolul cilindrilor de ghidaj este de a menține traseul pe direcție, de a nu permite mișcări necontrolate ale filmului și de a elimina încrețiturile filmului.

**Pornirea mașinii** se face de la comutatorul general.

Se lasă 2-3 minute ca programul mașinii să ruleze.

**Cuplăm aerul**, ieșirea de pe rețeaua principală trebuie să fie la o presiune de 6-7 bar, aceasta se reglează cu ajutorul electrovalvei.

**Se setează tensiunile** de la panou pentru:

- rola presare adeziv (fig.4.7.) poziția 2, între 70 -100 N (mai mică dacă rola este nouă și mai mare dacă rola este uzată)
- tensiuni pod (partea superioară a mașinii) între 100- 150 N în funcție de tensiunea materialului, dacă folia este prea întinsă și apar cute longitudinale atunci se lucrează cu tensiuni mai mici, dacă folia este detensionată atunci se lucrează cu tensiuni mai mari
- tensiune film derulare B (fig.4.4.) poziția 9.

După începerea laminării, se reglează tensiunile în funcție de problemele apărute în timpul procesului.

Setări diametru derulare A, la ce diametru al rolei de foliei/tubului de carton se oprește mașina automat: în general se folosesc tuburi de carton cu diametrul de 172mm și setarea se face la aceasta valoare.

Diametrul inițial al rolei A, se introduce valoarea standard de 1000 mm, oricum mașina citește cu ajutorul senzorului dimensiunea reală a rolei A și se oprește la diametrul final care este în general 172 mm.

Dimensiunile pentru derulare B sunt aceleași ca și pentru derulare A, 1000 mm diametru inițial și 172 mm diametru final.

Diametrele pentru rulare, sunt de 1000 mm pentru rulare și de 172 mm pentru pornire rulare.

##### **Sistemele de încălzire a rolor, setări temperaturi (radiatoarele)**

La cilindrul metalic de aplicare a cleiului temperatura optimă este între 39-42 °C.

La cilindrul metalic de încălzire al traseului temperatura optimă este între 39-42 °C.

Rola de presare a foliei laminate are temperatura optimă iarna de 50-58°C, iar vara, la temperaturi ridicate ale mediului de lucru, poate chiar să nu fie nevoie de funcționarea radiatorului pentru acest cilindru.

##### **Setările unității de dozare**

Se desfac canistrele cu adeziv și se introduc în tancuri. Se setează temperaturile de lucru ale adezivilor, ale furtunului de alimentare, prin care se transporta adezivul de la tanc la mașină. Se introduc și valorile densităților adezivilor, și procentele în care sunt dozate cele două componente.

##### **Cilindrii de presare (roșii)**

Cilindrul de presare pe folia care preia adezivul, este compus dintr-un cilindru metalic învelit în cauciuc, primul cilindru (fig.4.6.nr 6) presează folia pe



cilindrul metalic de preluare adeziv, reglarea lui se face din butoanele "coating pressure" de unde se reglează presiunea în partea operatorului sau în partea cu transmisia. Presiunea cu care apasă acest cilindru poate fi reglată prin butonul "transfer pressure".

Presiunea cu care se acționează această rolă este de 2 până la 4 bar, 2–3 bar când cauciucul este mai rigid și mai uzat și presiune de 4 bar când rola de presare este mai uzată.

Cilindrul de presare de la unitatea de laminare (fig.4.5.poz.4), se acționează de la butonul "coating lifting" și are poziția O și Aut, în timpul funcționării butonul este în poziția O. Destinația cilindrului cu înveliș de cauciuc este să preseze pe cilindrul metalic încălzit. De la butonul "laminating slip" roller se acționează cilindrului de presare a unității de laminare, butoanele "lay on pressure" reglează presiunea în partea operatorului iar, "laminating pressure transmission side" în partea cu transmisia a laminatorului. Bineînțeles se fac reglajele adecvate între 2 și 4 bar în funcție de tipul uzurii cauciucului.

#### **Cilindrul de transfer adeziv (verde)**

Este un cilindru metalic cu o manșă de polimer verde (fig.4.6 poz. 8), acesta poate fi acționat de la butonul "transfer", și se acționează când mașina este oprită, butonul are pozițiile I, O, Aut, în timpul funcționării mașinii butonul este în poziția Aut.

Rola verde se ridică de la butonul „coating impress roller”, acționarea spre stânga ridică rolele pentru a fi curățate, iar spre dreapta se ține apăsat până se închide oprește lumina din interiorul acestuia.

#### **Reglarea traseului și alimentare mașină**

Se oprește mașina de la butonul "stop machine", se desfac brațele de prindere ale tubului de la butonul " reel clamping", se alimentează cu alta rolă, se strâng brațele pe interiorul tubului, traseul se reglează de la butonul "machine jog" filmul se deplasează prin acționarea acestuia, și de la butonul reglare traseu stânga- dreapta, se reglează poziția filmului.

#### **Setarea vitezei de laminare**

Pentru filme transparente, maxim 360 m/min.

Pentru filme tipărite cu cerneală preponderent albă sau galbenă, maxim 150 m/min.

Pentru filme tipărite multicolor, maxim 250 m/min.

#### **Rulare folie laminată**

(Fig.4.5 poz.1), reprezintă rularea foliei laminate, a produsului final, aici avem un cilindru de presare, care este actinat de la butonul „ Lay on roller”

Sensul rulării și derulării filmului se stabilește de la butoanele „winding”- rulare, și „unwinding”- derulare prin setarea simbolului CCW pentru rulare și CW pentru derulare.

#### **Produsul finit**

Se preia de la mașina cu ajutorul unui transpalet electric și se depozitează pe un palet de lemn, unde se etichetează conform și se înfoliază în folie stretch. Acesta se păstrează între 24 și 48 ore înainte de debitare.

### 4.2.3. Vâscozimetru digital Brookfield



Fig.4.6. Vâscozimetru Brookfield.

#### 4.2.3.1. Descriere și avantaje

Vâscozimetru de laborator automat, digital, cu afișaj LCD.

- Domeniu de vâscozitate între  $1^* \dots 104.000.000$  cP în 4 variante pe domenii diferite (rpm între 0.3 și 100)
- 18 viteze presetate care acoperă întreg domeniul de vâscozități
- modul de comandă este foarte simplu prin intermediul tastaturii
- exista o tastă specială care indică automat domeniul de vâscozitate în funcție de paletele și viteza folosite
- citirea rezultatelor în mod continuu
- se indica dacă vâscozitatea este mai mică sau mai mare decât domeniul existent
- conține complet cu set de palete, suport de susținere și carcasă specială
- precizie  $\pm 1.0\%$  din domeniu setat
- repetabilitate  $\pm 0.2\%$
- Pentru vâscozități între 200 și 26 000 000 cP se folosește un adaptor tip SSA (Small Sample Adapter) care se comandă separat.

ADAPTOR SSA: Reprezintă un sistem bine definit pentru măsurători exacte ale vâscozității probelor de volume mici de la 2 la 16 ml. Construcția adaptorului permite o curățare și schimbare ușoară a camerei probei fără a deranja setările vâscozimetrului sau temperatura băii, astfel putându-se realiza măsurători succesive sub aceleași condiții indicate inițial. Setul conține camera probei, paleta, manta termică cu apă, sistem de prindere și carcasă.

BAIE TERMOSTATATĂ: Modelul TC-102 . Domeniul temperaturii de lucru pentru SSA este de la  $-15$  °C până la  $100$  °C atinge până la  $+100$ °C. Se conectează la rețeaua de apă. Are controler programabil și afișaj digital LCD. Stabilitatea temperaturii  $0.01$ °C, capacitate rezervor 6 litri. Este compatibilă cu toate vâscozimetrele și adaptoarele BROOKFIELD.

ETALOANE VÂSCOZITATE la  $25$ °C (se alege viscozitatea dorita dintre 5, 10, 50, 100, 500, 1000, 5000, 12500, 30000, 60000, 100000)

#### 4.2.3.2. Specificații tehnice

**Tabelul 4.3.** Date tehnice vâscozimetru Brookfield.

Vâscozitate	Model	Domeniul de vâscozitate		Viteza		Nr. axuri în dotarea standard
		minim	Maxim	Rpm	nr. incremente	
Mică	LVDV-E	1	200000	0,3-100	18	4

#### 4.2.4. Unitatea de dozare

##### 4.2.4.1. Principiul de funcționare

Principiul de funcționare este bazat în esență pe rata de curgere a pompei volumetrică și viteza sa de rotație. Tancurile de dozare pot funcționa independent, din ele se dozează adezivul cu ajutorul unor pompe, mixarea.

Pompele volumetrică garantează o mare acuratețe, timp constant, cât și amestecare și rata de curgere constante.

Cele două componente care trebuie mixate sunt introduse într-un tanc așezat pe plăci încălzite fabricate din aluminiu.

Poziția plăcilor încălzite și masa lor considerabilă permite să se încălzească adezivul care se află aproape de ieșirea din tanc și ca acesta să aibă o temperatură stabilă în timpul procesului.

Controlul temperaturilor din tanc se poate face prin măsurarea temperaturii adezivului cu ajutorul unui termometru cu sondă.

Stabilitatea temperaturii de la tanc până la unitatea de aplicare se face printr-un tub izolat termic și încălzit.

Cele două pompe volumetrică (din oțel inoxidabil), nu conțin garnituri din material plastic sau cauciuc, pentru a se evita contactul cu adezivul care le-ar întări, acestea pot evacua doza din tanc 30 cm<sup>3</sup> pe o revoluție.

Ambele pompe sunt puse în mișcare de câte un motor electric alimentat de un invertor electronic, care face posibilă reglarea debitelor în funcție de rația de mixare. Există senzori care trimit semnale pompelor în funcție de consumul de adeziv de pe mașină, astfel pompele ajustează rația de mixare.

Cele două componente ale adezivului sunt pompate către capul de dozare, acesta fiind montat la capătul tubului încălzit.

Mixarea propriu-zisă a adezivilor are loc printr-un mixer static aflat în capul de dozare.

Pentru verificarea nivelului de adeziv din tanc, în interiorul acestora sunt montați doi senzori de nivel care funcționează pe bază de ultrasunete, fiecare fiind montat în sub capacul care acoperă tancurile, ei sunt montați în această poziție pentru a preveni murdărirea acestora.

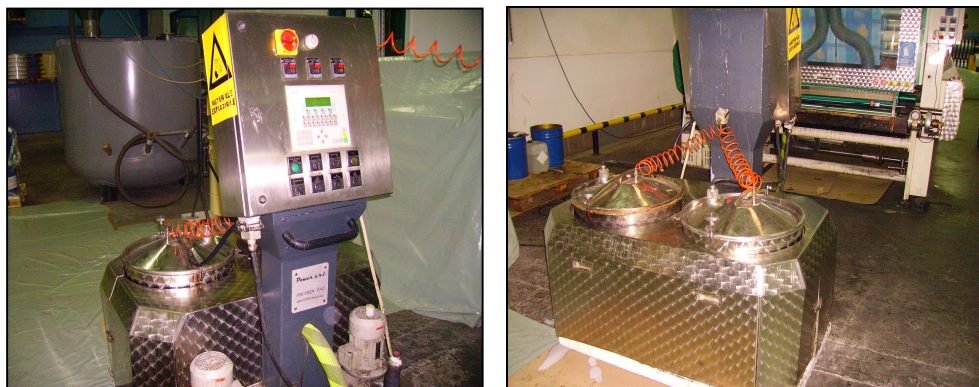
Un sistem integrat de siguranță începe să sune și să oprească mixerul în cazul în care:

- nu este suficient adeziv în tanc
- se oprește pompa
- presiunea în interiorul conductelor este peste limita normală.

Sistemul pneumatic care conectează mixerul la mașina de laminat controlează pornire și oprirea dozării de adeziv, în concordanță cu cantitatea de adeziv cerută de procesul în derulare.

Mixerul este prevăzut cu un filtru special destinat să prevină deteriorarea componentelor adezivului în prezența aerului și a umidității.

#### 4.2.4.2. Generalități



**Fig.4.9.** Unitățile de dozare.

Unitatea de dozare adezivi are proprietatea de a preîncălzi polialcoolul și rășina și de a le doza între cilindri încălziti ai mașinii de unde acesta este preluat de rola de cauciuc și depus pe folie.

Cele două componente se dozează separat în cele doua tancuri, aceste tancuri sunt prevăzute cu rezistențe care încălzesc adezivul la o temperatură specificată în fișa tehnică a materialului, de obicei se lucrează la temperaturi cuprinse în intervalul 40 – 50 ° C; adezivul nu se introduce în lucru dacă nu ajunge la temperatura optimă, unitatea dozează adezivul la valorile specificate în fișa tehnică, atât volumetric, cât și cantitativ, bineînțeles că trebuie introdusă și valoarea densității materialului.

După ce parametrii de lucru sunt setați, atunci adezivul este gata pentru a fi purtat între cilindrii de aplicare. De la cele două tancuri până la mașină adezivul este transportat printr-un tub flexibil care bineînțeles este încălzit, la capătul furtunului există un cap special pentru dozarea celor doua componente, practic în acest cap are loc amestecarea celor două componente pentru prima dată. Dacă adezivii s-ar amesteca în furtun atunci la oprirea mașinii furtunul ar fi inutilizabil deoarece aceștia s-ar întări și ar face imposibilă curățarea acestuia. De aceea trebuie respectată ordinea de dozare în tancuri a rășinii și a polialcoolului pentru ca adezivul s-ar întări pe interiorul acestora.(vezi în poza adezivul întărit pe interiorul tancului, fig.4.10).



**Fig.4.10.** Interior tanc de dozare.

După ce adezivul a ajuns în cap, acesta se poate desface și se verifică dacă rația de mixare a acestuia este corespunzătoare. Dacă una dintre componente este în exces atunci reacțiile pot fi diferite, la un exces de polialcool, adezivul se va întări înainte de a ajunge pe folie sau nu se va lipi folia de loc (în funcție de reactivitatea componentei, iar la un exces de izocianat adezivul nu se va întări în timp util sau chiar deloc). La calculul rației de mixare se aplică următorul procedeu: se identifică valorile rațiilor din fișa tehnică a adezivului. Se cântăresc două pahare de plastic pe o balanță cu o precizie de 0,02 g; se notează pe pahar masa acestora. Se notează pe fiecare pahar ce componentă va conține, după care prin furtunul de dozare se purjează adezivii în cele două pahare, până când unul dintre pahare este aproape plin. Ambii adezivi sunt purjați în același timp. Acestea sunt apoi cântărite și se face raportul valorilor obținute și înmulțind apoi cu 100 se va obține raportul masic al celor două componente, care se compară cu valorile înscrise în fișa tehnică, dacă nu este raportul specificat se caută identificarea neconformității și eliminarea acesteia.

Exemplu calcul:

Masa pahar gol 1 = 3,32 g; Masa pahar gol 2 = 3,12 g

Masa pahar cu izocianat 1 = 59 g; Masa pahar cu polialcool 2 = 32 g

Masa izocianat dozată = 55,68 g; Masa polialcool dozată = 28,88 g

Rația de mixare polialcool =  $(28,88/55,68) \cdot 100 = 51,8$

Rația de mixare polialcool /izocianat este 51,8 cu 100. Exprimată masic.

La determinarea cantitativă a adezivului de laminare se folosește o balanță electronică analitică Sartorius, clasa I, de maxim 220 g, diviziune 0,1 mg, fig.4.11.



**Fig.4.11.** Balanța analitică

#### 4.2.4.3. Curățarea rolor de aplicare

Următoarele echipamente, fig.4.12., sunt absolut necesare când se face curățarea rolor de adezivul pentru laminare:

Ochelari de protecție



Mănuși de nitril

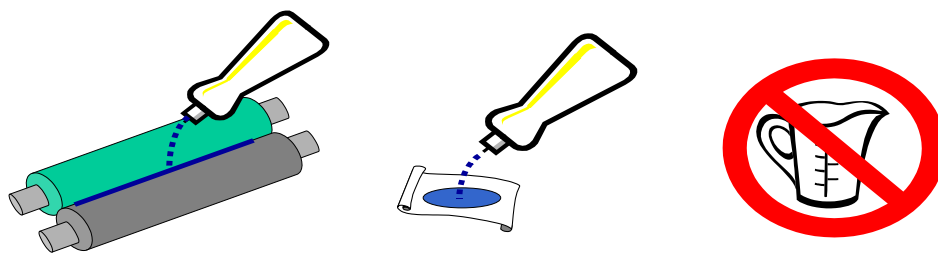


Masca de gaze



**Fig.4.12.** Echipamente de protecție folosite la laminare

Pentru spălare se folosește un recipient din plastic, care poate fi strâns în mână pentru a percola substanța pe suprafața cilindrilor cu adezivi. Nu se folosește niciodată un borcan sau alt recipient care a mai fost utilizat și clătit, deoarece poate reacționa cu solvenul de spălare. Etil acetatul dizolvă adezivul de pe role care apoi este sters cu o cârpă îmbibată tot cu acetat de etil, fig.4.13. Flaconul folosit la percolare se folosește corespunzător, fără a fi contaminat cu adeziv. Se folosește partea curată a unui material pentru șters o singura dată. Partea cu adeziv se împachetează către interior și se continua curățarea cu partea curată.



**Fig.4.13.** Mod de curățare role laminor

#### 4.2.5. Principii de funcționare, determinarea etapelor de procesare a spectrofotometrului. Setare software.

##### 4.2.5.1. Componentele spectrofotometrului, principii de funcționare.



**Fig.4.14.** Spectrofotometrul.

Dintre instrumentele analitice pentru determinarea substanțelor migrante, rezultate din adezivii poliuretani face parte și spectrofotometrul [17].

Proprietatea substanțelor de a absorbi selectiv radiațiile electromagnetice stă la baza spectrofotometriei de absorbție și este folosită pentru identificare, determinarea purității și dozare.

Spectrele de absorbție se obțin la trecerea unui fascicul de radiații continue prin substanța de analizat care poate absorbi o parte din energia acestuia. Cantitatea de energie absorbită este în funcție de structura și de numărul moleculelor și al atomilor substanței cu care interacționează fasciculul de radiații.

În funcție de domeniile spectrale în care are loc absorbția luminii se deosebesc: spectrofotometria în ultraviolet (185 — 400 nm); spectrofotometria în vizibil (400 — 800 nm) ; spectrofotometria în infraroșu (peste 800 nm).

Spectrele de absorbție în domeniul ultraviolet și vizibil, numite și spectre electronice, se datoresc tranzițiilor dintre nivelele energetice ale stărilor electronice ale moleculelor.

Spectrele de absorbție în domeniul infraroșu se datoresc tranzițiilor de rotație, de vibrație și de rotație-vibrație ale moleculelor.

Dozările spectrofotometrice în domeniul ultraviolet și vizibil se bazează pe măsurarea luminii absorbite atunci când este respectată legea Bouguer – Lambert – Beer, care stabilește relația dintre lumina absorbită, structura și concentrația în substanța de analizat a soluției și grosimea stratului absorbant, pentru o anumită lungime de undă exprimată în nanometri.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l} \quad (4.1)$$

în care:

- $I$  = intensitatea luminii transmise ;
- $I_0$  = intensitatea luminii incidente ;
- $\epsilon$  = constantă caracteristică fiecărei substanțe;
- $c$  = concentrația în substanța de analizat a soluției (% m/V) ;
- $l$  = grosimea stratului absorbant (în centimetri).

Absorbanța (A) (densitatea optică, extincția) unei soluții este logaritmul zecimal al inversului transmitanței (T) (transmisiei) respectiv logaritmul zecimal al raportului dintre intensitatea luminii incidente ( $I_0$ ) și intensitatea luminii transmise (I) și este proporțională cu concentrația în substanța de analizat a soluției (c) și cu grosimea stratului absorbant (l).

$$A = \log 1/T = \log I_0/I = \epsilon \cdot c \cdot l \quad (4.2)$$

Transmitanța (T) (transmisia) este raportul dintre intensitatea luminii transmise (I) și intensitatea luminii incidente ( $I_0$ ).

$$T = I/I_0 \quad (4.3)$$

Absorbivitatea (a) este raportul dintre absorbanța soluției substanței de analizat (A) și produsul dintre concentrația soluției substanței de analizat (c) exprimată în grame pe litru și grosimea stratului absorbant (l) exprimată în centimetri.

$$a = \frac{A}{c \cdot l} \quad (4.4)$$

Absorbivitatea molară (s) (coeficient molar de extincție) este o măsură a absorbției luminii la o anumită lungime de undă, într-un strat cu grosimea de 1 cm al soluției substanței de analizat cu concentrația de 1 mol/l. Absorbivitatea molară este independentă de concentrația în substanța de analizat a soluției și variază cu lungimea de undă.

$$\epsilon = a \cdot M \quad (4.5.)$$

în care :

- $\epsilon$  = absorbivitatea molară ;
- $a$  = absorbivitatea soluției substanței de analizat;
- $M$  = masa moleculară a substanței de analizat.

Absorbanța specifică ( $A_{1\%1cm}$ ) (extincția specifică) la o anumită lungime de undă reprezintă absorbanța corespunzătoare unui strat de soluție cu grosimea de 1 cm, care conține 1 g substanță în 100 ml și este o constantă caracteristică fiecărei substanțe.

Cunoscând valoarea absorbantei specifice, se poate calcula concentrația în substanța de analizat, conform formulei :

$$C = A / A_{1\%1cm} \quad (4.6)$$

Spectrele de absorbție în ultraviolet și în vizibil se obțin grafic prin reprezentarea absorbantei sau a transmitanței în funcție de lungimea de undă.

Spectrofotometrul de absorbție în ultraviolet și vizibil se compune din următoarele părți principale: sursa de radiații, monocromatorul, suportul pentru cuve, detectorul, amplificatorul și înregistratorul.



Sursa de radiații este constituită, de obicei, dintr-un bec cu filament de wolfram, pentru domeniul vizibil și dintr-o lampă de hidrogen sau deuteriu, pentru domeniul ultraviolet.

Monocromatorul și cuvele sunt confecționate din sticlă, pentru domeniul vizibil, și din cuarț, pentru domeniul ultraviolet.

Pentru determinările spectrofotometrice se folosesc două cuve identice: o cuvă în care se introduce soluția substanței de analizat (soluția-probă) și o cuvă în care se introduce lichidul de compensare constituit din solventul sau amestecul de solvenți și reactivi folosiți la prepararea soluției-probă.

Concentrațiile soluțiilor se aleg astfel încât valorile absorbanțelor să fie cuprinse între 0,30 și 0,70, când se obține o precizie satisfăcătoare a determinărilor.

Abateră admisă față de lungimea de undă prevăzută în monografia respectivă este de  $\pm 2$  nm.

Determinările se efectuează în cuvă de 1 cm și la temperatura de  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ , dacă nu se prevede altfel.

În tehnica de lucru se prevede concentrația soluțiilor, natura solventului și, atunci când este necesar, condițiile de pH în care se efectuează determinările.

Dacă în monografia respectivă nu se prevede lichidul de compensare, determinarea se efectuează folosind ca lichid de compensare solventul de la prepararea soluției-probă.

#### **Validarea spectrofotometriei de absorbție în UV - VIS**

Absorbanța  $A$  a unei soluții este logaritmul zecimal cu semn schimbat al mărimii inverse a transmitanței  $T$ , pentru o radiație monocromatică și ea se exprimă prin ecuația :

$$A = \log (I/T) = \log (I_0/I) \quad (4.7); \quad T = I/I_0 \quad (4.8)$$

$I_0$  = intensitatea luminii monocromatice incidente

$I$  = intensitatea luminii monocromatice transmise

Absorbanța măsurată ( $A$ ) este proporțională cu grosimea "  $b$  " a stratului de soluție traversat și deci și cu concentrația "  $c$  " a substanței determinate, deci a analitului, în acord cu ecuația:

$$A = \epsilon \cdot c \cdot b \quad (4.9)$$

$\epsilon$  = absorbanța molară,  $b$  se exprimă în cm, iar  $c$  este concentrația în moli/l.

Expresia  $A \ 1\% \ \text{cm}$  reprezintă absorbanța specifică a unei substanțe dizolvate și se raportează la absorbanța unei soluții cu 1 procent (m/V) la o grosime de 1 cm, la o lungime de undă determinată deci :

$$A \ 1\% \ \text{cm} = 10 \cdot \epsilon / M_r \quad (4.10)$$

În general (dacă nu sunt alte indicații) absorbanța se măsoară la lungimea de undă sau în intervalul lungimii de undă prescris în metoda de analiză și la o grosime de 1 cm la  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ , pentru determinarea lui  $A \ 1\% \ \text{cm}$ . Măsurătorile se fac în raport cu același solvent sau cu același amestec de solvenți.

Absorbanța datorată solventului măsurată în raport cu aerul și la lungimea de undă sau în intervalul lungimii de undă prescris, nu trebuie să fie mai mare de 0,4 dar este bine să fie mai mică de 0,2. Apoi se trasează spectrul de absorbție al substanței reprezentând grafic valorile absorbției (sau ale funcțiilor acestora) în ordonată, în funcție de lungimile de undă (sau funcțiile ei) în abscisă.

Dacă monografia dă o singură valoare pentru poziția maximului de absorbție se admite că valoarea obținută poate să se abată cu 2 nm.

Spectrofotometrul UV - VIS utilizat în această metodă include un sistem optic ce poate furniza lumină monocromatică în regiunea spectrală 200 - 800 nm și un dispozitiv potrivit de măsurare a absorbanței.

**Validarea spectrofotometrului**

Controlul lungimilor de undă: se verifică scala acestora, utilizând maximele de absorbție ale unei soluții de perclorat de holmiu (R) sau un filtru de oxid de holmiu (R). Maximele de absorbție și toleranțele, tabel 4.4:

**Tabel 4.4.** Maxime de absorbție și toleranțe.

Lungimea de undă (nm)	Toleranța (nm)
241,2	±1
287,2	±1
361,5	±2
416,2	±3
536,3	±3

Controlul fidelității: se verifică scala lungimilor de undă, utilizând un filtru de oxid de holmiu conform instrucțiunilor date de fabricant, sau cu ajutorul absorbantei și toleranțelor date în tabel; se pot utiliza radiațiile unei lămpi de descărcare cu deuteriu sau a unei lămpi cu vapori de mercur de joasă presiune.

Controlul absorbantei se efectuează după asigurarea că aparatul satisface controlul absorbantei în UV; se utilizează o soluție de bicromat de potasiu 60,06 g‰ în acid sulfuric 0,01 N.

Se măsoară absorbanta la lungimile de undă indicate în tabelul 4.5, care dă valoarea exactă a absorbantei pentru fiecare lungime de undă, precum și toleranțele admise.

**Tabelul 4.5.** Absorbanta la o anumită lungime de undă.

Lung. undă nm	Absorbanta	Toleranța max,	
235	0,728	0,743	0,753
257	0,865	0,860	0,870
313	0,292	0,287	0,297
350	0,640	0,635	0,645

Pentru controlul absorbantei în vizibil se utilizează o soluție de sulfat dublu de cobalt și amoniu proaspăt preparată: 2,110 g ‰ în acid sulfuric 1 % (v/v). Se măsoară absorbanta soluției la lungimile de undă indicate în tabelul 4.6, în care se dă pentru fiecare lungime de undă, valoarea exactă a absorbantei și toleranțele admise.

**Tabelul 4.6.** Absorbanta soluției la lungimile de undă

Lung. undă nm	Absorbanta	Toleranța max.	
400	0,026	0,021	0,031
450	0,152	0,147	0,157
500	0,326	0,321	0,331
510	0,346	0,341	0,151
550	0,146	0,141	0,151
600	0,022	0,017	0,027

Pentru controlul fidelității se utilizează trei filtre gri care acoperă o gamă de absorbante cuprinse între 0,2 și 1,2 ; se utilizează valorile date de fabricant sau determinate cu ajutorul unor fotometre sau spectrofotometre potrivite. Toleranța maximă este de 0,0001 unități de absorbantă.

Metodologia de validare a unui spectrofotometru trebuie să includă:

- detecția limitei de lumină parazită, la o lungime de undă dată, cu ajutorul soluțiilor sau al filtrelor potrivite; de ex. absorbanta unei soluții de KC1 (R) 1,2 % (m/V), măsurată la o grosime de 1 cm crește în mod abrupt între 220 nm și 200 nm și este superioară la 2 unități, la o lungime de undă cuprinsă între 198 nm și 202 nm atunci când ea se compară cu apa distilată ca lichid de compensare;

- puterea de rezoluție a aparatului; când monografia cere să se efectueze măsurarea puterii de rezoluție a aparatului, se înregistrează spectrul unei soluții de toluen (R) 0,02 % (v/v) în hexan (R). Raportul minim între absorbanta la minimumul de 266 nm este indicat în monografie;

- lărgimea fantei spectrale (mai ales pentru analiza cantitativă) pentru a evita citirile eronate, atunci când instrumentul are o fantă cu lărgime variabilă; în general fanta trebuie să fie îngustă în raport cu semilărgimea bandei de absorbție, dar în același timp ea trebuie să fie suficient de largă pentru a obține o valoare mare pentru  $I_0$ . (Lărgimea fantei este cea care, cu toată diminuarea ei nu modifică citirea absorbantei).

#### **Validarea metodei spectrofotometrice**

În procesul de validare a spectrofotometriei este necesară supravegherea liniei de bază, pentru care se înregistrează, în cel puțin două reprize, spectrul solventului prescris în monografie, în intervalul de lungimi de undă prescris; spectrele obținute nu trebuie să difere unul de altul cu mai mult de 0,01 unități de absorbantă.

Trebuie verificată și grosimea cuvelor, deoarece toleranța acestui parametru este de  $\pm 0,005$  cm. Pentru verificarea acestei toleranțe se umplu cuvele cu același solvent în care se află proba de analizat iar lichidul de compensare trebuie să prezinte aceeași transmitanță. Dacă nu este așa trebuie să se facă corecția corespunzătoare; o mare atenție trebuie să se acorde curățeniei cuvelor.

#### **Etapele determinării**

- Stabilirea lungimii de undă la care absorbanta este maximă
- Stabilitatea culorii
- Volumul de reactiv de culoare
- Curba de calibrare
- Sensibilitatea metodei
- Influența interferențelor

#### **4.2.5.2. Efectuarea calibrării**

Am selectat procedura prin care se determină etapele pas cu pas în aplicația software-lui.

Aceasta îți arată cum să efectuezi și să studiezi o calibrare multistandard fără a măsura vreo mostră de concentrație.

Pentru efectuarea calibrării am parcurs următorii pași pe care i-am descris în cele ce urmează.

Am pornit aplicația *Concentrație*

Pasul 1 - În bara de instrumente, oglinda (windows toolbar), am apăsat Start pentru a afișa Meniul Start.

Pasul 2 - Pentru a afișa Programs Menu am mișcat cursorul la meniul Programs.

Pasul 3 - Am selectat Concentrația în meniul Cary Win UV

Pasul 4 - Am selectat tipul instrumentelor, doar dacă procedeul de testare necesită și am apăsat OK pentru a deschide aplicația Concentrație (Alternativ, se poate selecta icoana Concentrația din folderul Cary Win UV de pe desktop).

Notă:

Dacă se dorește pornirea sistemului GLP, poți fi solicitat să introduci o parolă înainte de a accesa aplicația Concentrația.

Pasul 5 - Setup Dialog

Am apăsat Setup pentru a afișa caseta Setări și am specificat parametrii metodei.

Pentru a face acest lucru: am setat parametrii instrumentelor cum ar fi lungimea de undă, SBW, 'Y mode' etc.

Pasul 6 - Setarea parametrilor instrumentului. Tabelul Cary

a) În câmpul lungimii de undă am introdus lungimea de undă pe care trebuie să o monitorizez și anume 550 nm.

b) În câmpul Ave Time am introdus valorile cerute. Un punct bun de pornire este 0,1 sec.

c) În câmpul SBW am introdus lățimile de bandă spectrală cerute. Am folosit dozările maxime numai în cazul în care metoda indică o altă valoare.

Notă: In cazul utilizării microcelulei, am selectat cea mai mică valoare SBW.

d) Pentru a avea mai multe citiri pe o proba am selectat Replicates și pentru a obține o medie a citirilor am selectat Sample Averaging.

e) Pentru a specifica limita afișată a ordonatei am introdus un grad superior și o mai mică variație a valorilor în 'Y min.' și 'Y max.' (câmpurile de intrare).

Am notat că acestea sunt valori de pornire.

Software-ul Win UV va realiza automat graficul de calibrare ca și standardele care sunt măsurate.

Pasul 7 Setarea calibrării - [Casetă Setează / Standards tabs]

a) Am selectat tabelele Standards pentru a putea seta standardele și parametrii asociați colecției de date.

b) Am selectat Calibrare în timpul funcționării (Calibrate During Run) pentru a efectua o calibrare când butonul Start este apăsat.

c) Am setat unitățile corespunzătoare pentru standardele dorite, pentru a putea stabili obiectivele referitoare la testare.

Notă:

Dacă am efectuat o calibrare uzuală cu aplicația Dissolution, atunci unitățile specificate trebuie să fie mg/ml sau g/l.

d) Am setat câmpul standardelor pentru numărul standardelor pe care a trebuit să le folosesc în calibrarea efectuată.

În Tabelul aferent acest câmp se va extinde sau contracta pentru a marca alegerea făcută.

e) În tabelul Standarde, am introdus concentrația fiecărui standard în Concentrația coloanei ('Conc. Column').

f) Am selectat tipul curbei potrivite pentru calibrarea cerută în Fit Type Group.

g) Am introdus valoarea  $R^2$  cerută sau coeficientul de corelare în câmpul Min  $R^2$ . Cel mai potrivit număr este cel apropiat de 1.000 (care este și optimul). De obicei se folosește 0,95.

#### Pasul 8 Setarea opțiunilor lămpii.

- a) Am selectat tabelul Opțiuni.
- b) Am verificat lămpile automate din cutia de verificare pentru a putea închide automat lămpile la finalul colectării.

Această opțiune ajută la conservarea timpului de viață al lămpilor.

Este folositor în special dacă nu se efectuează porniri peste noapte sau după perioade lungi de neîntrebuințare.

- c) Pentru ca ambele lămpi să funcționeze în timpul testării am folosit butonul UV/Vis (buton).

- d) Am introdus lungimea de undă la care am dorit ca lampa sursă să se schimbe de la UV la Vis/Nir lamp (visible/near-infrared lamp).

Schimbarea recomandată este de 350 nanometri pentru lămpile ultraviolet cutoff.

- e) În grupul Beam Mode, selectează modul razei pe care îl dorești. În cele mai multe cazuri acesta ar trebui să fie Double Beam și Normal.

#### Pasul 9 Setarea accesoriilor [Setup dialog] [Accessories tabs]

Dacă aparatul este prevăzut cu accesorii se selectează Accessories 1 sau Accessories 2.

#### Pasul 10 Pentru setarea cerințelor referitoare raport și imprimare se folosesc butoanele [Setează dialogul / Tabel Rapoarte]

- a) Pentru a specifica ce să apară în raport am tastat pe butonul Tabelul Rapoarte și am ales cerintele.

- b) În câmpul Nume am scris numele executantului testului.

- c) Comentariul referitor la experiment este introdus în câmpul Comment (comentariu).

Pentru tipărirea automată a raportului se selectează cutia de verificare Autoprint.

Pentru a include parametrii experimentali în raport am selectat cutia de verificare Parameters.

Pentru a include calibrarea graficului în raportul generat am selectat cutia dialog Graph.

Notă: Dacă este selectat Autoprint, atunci sistemul va trimite raportul cu informațiile către imprimanta specificată, la fel și în zona de Report. Oricum, dacă Autoprint nu este selectat, raport va fi trimis doar către zona de Raport și poate fi vizualizat prin selectarea opțiunii Raport din meniul View.

- e) Selectarea opțiunii Autoconvert se aplică doar dacă există vreo preferință în acest sens.

Când am selectat ASCII (CSV) sau ASCII cu LOG, atunci la sfârșitul colectării datelor sistemul a generat automat un raport și va stoca ambele date în format Cary, ca și în perechile format ASCII XY în folderul curent.

#### Pasul 11 Setarea datelor în cutia dialog Graph [Setup dialog] [Samples tabs]

Cum aceasta este doar o calibrare, setează câmpul numărului de probe la '0'.

#### Pasul 12 Stocarea datelor rezultate. [Setează Dialogul] [Autoinstalare tabel]

- a) Am selectat tabelul Autostore (autostocare)

- b) Am selectat Stocare oprită (Storage off). Metoda (cu calibrare), datele colectate și raportul nu vor fi salvate automat. Oricum, nu se pot salva manual toate datele la finalul colectării.

#### Pasul 13 Setarea sistemului vizual de monitorizare [Setează dialogul]

Am selectat Afișează Statusul (Show Status Display), cutia de verificare din oricare dintre tabele pentru a afișa diverse câmpuri de informații în reacția curentă.

Pasul 14 Finalizarea setărilor (Finish Setup)

În momentul în care am stabilit metoda setată, am apăsat OK pentru a confirma schimbările pe care le-am făcut și am închis caseta Setup.

Pasul 15 Aducerea la „0” a instrumentului

a) Am apăsat butonul Zero (0) pentru a duce sistemul la 0. Alternativ, am selectat Zero (0) în meniul Comenzi (Commands) pentru a duce la 0.

Cutia dialog 0 va apare.

b) Am plasat un blank (o probă oarbă) în cuvă și am apăsat OK.

Pasul 16. Efectuarea unei calibrari

a) Am apăsat butonul Start care selectează Start în meniul Comenzi. 'Standardul și Proba' vor apare cutia dialog.

b) Am selectat standardele care să fie utilizate în analize.

c) Am apăsat OK pentru a ieși din Standard / Sample Section (cutie de dialog).

d) În cutia dialog 'Standard actual' ('Present Standard') am introdus standardul actual în conformitate cu care se efectuează proba.

e) Am măsurat toate standardele. Cary-ul va calcula calibrarea și coeficientul de corelare.

Notă:

Dacă valoarea coeficientului de corelare ( $R^2$ ) nu rezultă, Cary va afișa '*Min R<sup>2</sup> test failed*'.

Pasul 17 Salvarea calibrării

a) Am apăsat butonul File și am selectat Save Method As.

b) Am selectat directorul în care am salvat fișierul pentru a introduce numele fișierului al metodei utilizate în câmpul numit File.

Metoda cu calibrarea va fi stocată ca MCN file.

#### **4.2.5.3. Efectuarea unei calibrări normale și măsurarea concentrației**

Pașii descriși în continuare ajuta la efectuarea unei calibrări multi standard și la măsurarea concentrațiilor probelor fără a folosi vreun accesoriu precum și la colectarea și preluarea acestora.

Pasul 1 Porniște aplicația concentrație

În bara de instrumente Windows, am apăsat Start pentru a afișa Meniul Start.

Pasul 2 În meniul Programs am apăsat butonul aferent pentru a afișa meniul Programs.

Pasul 3

Am selectat Concentrația în meniul Cary WinUV.

Pasul 4

Am selectat tipul instrumentului și în caz că este necesar, am apăsat OK pentru a deschide aplicația Concentrație.

(Alternativ, se poate selecta icoana Concentrație în folderul Cary WinUV pe Desktop).

Notă: Dacă pornim sistemul GLP, ți va fi necesară introducerea parolei înainte de a accesa aplicația Concentrație.

Pasul 5 Setează colectarea parametrilor [Setează dialogul]

Am apăsat Setup pentru a afișa concentrația Setup și a specifica parametrii de operare pentru o nouă metodă.

Pentru a realiza acest lucru am setat parametrii instrumentelor, cum ar fi: lungimea de undă, lățimea de bandă spectrală, modul Y etc.

#### Pasul 6

a) În câmpul lungimii de undă am introdus lungimea de undă pe care am dorit să o monitorizez și anume 550 nm.

b) În câmpul Ave Time am introdus valoarea 0,1 sec.

c) În câmpul SBW am introdus benzile spectrale cerute.

Notă: Dacă folosim o microcelulă, trebuie selectată o valoare mai mică pentru SBW.

d) Pentru a avea mai multe citiri pe o probă am selectat Replicates și pentru a obține o medie a citirilor am selectat Sample Averaging.

e) Pentru a specifica limita afișată a ordonatei am introdus un grad superior și o mai mică variație a valorilor în 'Y min.' și 'Y max.' (câmpurile de intrare).

f) Se selectează modul Y pe care îl dorim. Se apasă Abs pentru ca aparatul să măsoare absorbanta.

Software-ul Cary WinUV va rescala automat calibrarea graficului, dacă standardele sunt măsurate.

#### Pasul 7. Setarea calibrării [Setup dialog / Standards tab]

a) Am selectat tabelele Standard (Standards) pentru a seta standardele și parametrii lor asociați cu colectarea de date.

b) Am selectat Calibrează în timpul funcționării (Calibrate During Run) pentru a efectua o calibrare când butonul Start este apăsat (setat).

c) Se selectează unitățile (Units) corespunzătoare pentru standardele și obiectivele tale.

d) În câmpul Standarde am completat numărul de standarde pe care-l folosesc la calibrare.

e) În tabelul Standarde, am introdus concentrația fiecărui standard pe coloana Concentrațiilor.

f) Am selectat tipul curbei potrivită pentru calibrare în Fyte Type Group.

g) Am introdus valoarea  $R^2$  cerută sau corelația coeficientului în câmpul  $\text{Min}R^2$ . Cel mai apropiat număr este cel apropiat de 1.00 (cu atât este mai bună potrivirea (Fit)). De obicei, se folosește 0,95.

#### Pasul 8. Setarea opțiunilor lămpilor [Setup Dialog / Option tab]

a) Am selectat tabelul Opțiuni unde se găsesc opțiunile lămpilor.

b) Am selectat aprinderea automată a lămpilor pentru ca lămpile să se închidă automat la finalul colectării.

Această opțiune ajută la conservarea timpului de viață al lămpilor. Este foarte folositoare când efectuăm porniri peste noapte sau după perioade lungi de neîntrebuințare.

c) Am apăsat pe butonul UV/ Vis pentru ca ambele lămpi să funcționeze în timpul utilizării.

d) Am introdus lungimea de undă de 350 nm la care lampa sursă să se schimbe de la UV la Vis/Nir lamp.

Schimbarea recomandată este de 350 nanometri pentru lămpile ultraviolet cutoff.

e) În grupul Beam Mode am selectat modul razei pe care l-am folosit și anume Double Beam. Poate fi selectat Double Beam și Normal.

#### Pasul 9. Setarea accesoriilor [Setup dialog] [Accesories tabs]

Am verificat setările Accesories 1 și Accesories 2 m-am asigurat că nici un accesoriu nu este selectat.

Pasul 10. Setearea cerințelor pentru raport și imprimare [Setează dialogul / Tabel Rapoarte]

- a) Am selectat Tabelul Rapoarte și am setat ceea ce se va lista în raport.
- b) Am introdus numele operatorului în câmpul Nume.
- c) Comentariul referitor la experiment l-am completat în câmpul Comment (comentariu).

Selectarea opțiunii Autoprint conduce la tipărirea automată a raportului.

Am selectat Parameters pentru a include parametrii experimentali în raport.

Am selectat Graph pentru a include calibrarea graficului în raportul generat.

Pasul 11. Probele de analizat și introducerea numerelor

- a) Am selectat tabelul Samples. Cutia dialog prin intermediul căreia am introdus o listă de probe care vor fi folosite în timpul analizei.
- b) Am introdus numărul de probe pe care le vei folosi în câmpul număr de probe.
- c) În tabelul Probe (grupul Sample Names) am introdus numele fiecărei probe. Se pot introduce până la 20 caractere pentru fiecare nume.
- d) Dacă proba are același nume, dar cu o extensie numerică diferită, am introdus numele în prima poziție a probei și am apăsă butonul Increment.

Pasul 12. Setarea probele și corecțiilor de greutate și volum [Setează mostrele pentru corecții de greutate și volum].

- a) Am setat Corecții (Corrections) din grupul Greutăți/ Volum (Weight/ Volume Corrections) pentru a activa facilitățile corecției.
- b) Am introdus greutatea teoretică a probei în câmpul Method Weight și anume 25 g.
- c) Am introdus unitățile de greutate în câmpul Unități și anume g.
- d) Am introdus volumul teoretic în câmpul Method Volume și anume 25 ml.
- e) Unitățile de volum le-am introdus în câmpul Unități (Units) și anume ml.
- f) În tabelul probe (mostre), am introdus greutatea actuală și volumul pentru fiecare probă (mostră).

Pasul 13 Setează stocarea și colecția de date

- a) Am selectat tabelul Autostore (autostocare)
- b) Am selectat Stocare oprită (Storage off). Datele colectate și raportul nu vor fi salvate automat. Oricum, se pot salva manual toate datele la finalul colectării.

Pasul 14 Setarea sistemul de monitorizare vizual– Setarea sistemului vizual de monitorizare.

Am selectat cutia de verificare Show Status Display pe oricare tabel sau din meniul View pentru a afișa variatele câmpuri cu informații din reacția curentă.

Pasul 15. –Finalizarea setărilor [Finish setup],

Odată stabilită metoda de lucru am înregistrat-o apăsând OK pentru a confirma schimbările pe care le-am făcut și a închide caseta Setup.

Pasul 16. – Aducerea la zero a instrumentului

- a) Am apăsat butonul 0 pentru a duce sistemul la 0. Alternativ, am selectat 0 în meniul Comenzi (Commands) pentru a duce la 0.

În cutia dialog va apare 0.

- b) Am plasat un blank (o probă oarbă) în cuvă și am apăsat OK.

Pasul 17 Efectuarea unei calibrări

- a) Am apăsat butonul Start care selectează Start în meniul Comenzi. Va apare cutia dialog Standardul / Proba.
- b) Am Selectat standardele care să fie utilizate în analize.
- c) Am apăsat OK pentru a ieși din Standard / Sample Section (cutie de dialog).
- d) Când a apărut Prezentul Standard (cutie dialog) am plasat standardul corespunzător în compartimentul mostrei.



Am apăsat Ok pentru a măsura standardul.

e) Am repetat operațiunea până când am măsurat toate standardele. Spectrofotometrul Cary va calcula calibrarea și coeficientul de corelare.

Notă:

Dacă valoarea coeficientului de corelare setat ( $R^2$ ) nu este determinată, Spectrofotometrul Cary va afișa că 'Min  $R^2$  test failed'. Când voi apăsa OK, spectrofotometrul va afișa că 'There is no valid calibration. Proceed în Abs (or Emission)? Dacă am apăsat Cancel, determinarea concentrației a luat sfârșit. Dacă am apăsat Yes, spectrofotometrul va măsura Absorbanța sau Emisia a oricărei mostre prezente, dar nu va genera concentrația.

Pasul 18 Măsurarea concentrației unei probe

a) Odată ce toate standardele au fost citite, la apariția cutiei de dialog 'Present Sample' am plasat proba corespunzătoare în cuvă.

Am apăsat OK pentru a măsura proba și a calcula concentrația acesteia. (Dacă sunt nominalizate copiile, concentrația este calculată după ce ultima copie este citită)

b) Am repetat operațiunea pentru probele rămase.

Pasul 19 Salvarea datelor rezultate

a) Am apăsat pe meniul File și am selectat Save Data As.

b) Am introdus numele fișierului pentru funcționarea Concentrației în câmpul File name.

c) Am salvat prin comanda Save.

Datele vor fi stocate ca și fișiere lot (cu extensia\*.csv).

#### 4.2.5.4. Măsurarea concentrației manual

Folosind aplicația Concentrație fără a calibra sistemul, ți se permite să măsoari probele în modul absorbanță sau emisie (adică a la determina).

Se poate de asemenea duplica, tripla sau multiplica prezentarea software-ului Concentrație pentru a permite calcule statistice simple care să fie aplicate cerițelor metodelor de analiză.

Aceste proceduri de măsurători pot fi folosite în conjuncție cu accesoriile automate aplicabile instrumentelor spectrofotometrului.

Pasul 1 În bara de instrumente oglinda (windows toolbar), am selectat Start pentru a afișa Meniul Start.

Pasul 2 Din meniul Programs am selectat pentru afisare Programs Menu.

Pasul 3 Din meniul Cary Win UV am selectat Concentrația

Pasul 4 Am selectat tipul instrumentelor folosite, și am apăsat OK pentru a deschide aplicația Concentrație.

(Alternativ, se poate selecta icoana Concentrația din folderul Cary Win UV de pe desktop).

Pasul 5 Setarea dialogului

Am selectat Setup pentru a afișa caseta Setări și pentru a specifica parametrii metodei.

Pentru a realiza acest lucru: Am setat parametrii instrumentelor cum ar fi lungimea de undă. SBW. Y mode.

Pasul 6 Setarea parametrilor instrumentului. Tabelul Cary

a) În câmpul Ave Time am introdus valoarea 0,1 s.

b) Cary 50

În câmpul SBW am introdus lățimea de bandă spectrală 550 nm.

c) Pentru a avea mai multe citiri pe o proba am selectat Replicates și pentru a obține o medie a citirilor am selectat Sample Averaging.

d) Am introdus un grad superior și o mai mică variație a valorilor în 'Y min.' și 'Y max.' (câmpurile de intrare) pentru a specifica limita afișată a ordonatei.

Software-ul Win UV va realiza automat graficul de calibrare ca și standardele care sunt măsurate.

#### Pasul 7

a) Am selectat tabelul Standards.

b) Am deselectat Calibrate During Run. Nici o calibrare nu se va efectua și toate măsurătorile se vor efectua în Absorbantă.

Toate celelalte opțiuni din tabel vor fi în acest moment indisponibile și sistemul nu va cere standarde pentru calibrare.

*Notă:* Dacă am efectuat o calibrare sau folosesc o metodă de calibrare, sistemul ar trebui închis și restartat. Altfel, va fi folosită calibrarea curentă pentru calcule și valorile concentrațiilor calculate.

#### Pasul 8. Selectarea opțiunilor lămpii

La folosirea unui Spectrofotometru Cary 50, se trece direct la pasul 9.

#### Pasul 9. Setarea accesoriilor [Setup dialog] [Accesories tabs]

Am verificat setările Accesories 1 și Accesories 2 m-am asigurat că nici un accesoriu nu este selectat

#### Pasul 10. Setarea cerințelor pentru raport și imprimare [Setează dialogul / Tabel Rapoarte]

a) Am selectat Tabelul Rapoarte și am setat ceea ce se va lista în raport.

b) Am introdus numele operatorului în câmpul Nume.

c) Comentariul referitor la experiment l-am completat în câmpul Comment (comentariu).

Selectarea opțiunii Autoprint conduce la tipărirea automată a raportului.

Am selectat Parameters pentru a include parametrii experimentali în raport.

Am selectat Graph pentru a include calibrarea graficului în raportul generat.

#### Pasul 11. Probele

a) Am selectat tabelul Samples. Această cutie dialog îmi permite să introduc o listă de probe care vor fi utilizate în timpul analizelor.

b) Am introdus numărul de probe pe care le vei folosi în câmpul Number of Samples (10 probe).

Tabelul alăturat câmpului se va extinde sau contracta pentru a se potrivi cu numărul de probe ales.

c) În tabelul Samples, am introdus numele pentru fiecare probe (proba1, proba2 etc). Se pot introduce până la 20 de caractere pentru fiecare nume.

d) Dacă probele au același nume cu extensii numerice diferite, am introdus numele în prima poziție a probei și apoi am apăsat butonul Increment.

#### Pasul 12. Setarea, colectarea și stocarea datelor

a) Am selectat tabelul Autostocare.

b) Am selectat Închide Stocarea (Storage Off).

Metoda (cu calibrarea), datele colectate și raportul nu vor fi în mod automat salvate, le-am salvat manual pe toate la sfârșitul colectării.

#### Pasul 13. Setarea dialogului

Am Selectat afișarea statusului (Show status Display), cutie de verificare în oricare dintre tabele pentru a afișa diverse câmpuri de informații în cadrul reacției curente.

#### Pasul 14. Finalizarea setărilor (Finish Setup)

Dacă metoda setată este funcțională, am apăsa OK pentru a confirma schimbările pe care le-am făcut și am închis caseta Setup.

Notă: Deoarece nu se efectuează o calibrare, este recomandat ca afișarea zonelor graficelor să fie închisă.

Am folosit View din meniul File pentru a deselecta vizualizarea graficelor. Salvarea metodei din meniul File, Save Method As, se face manual.

Pasul 15 Proba oarba

a) Am apăsat butonul 0 pentru a duce sistemul la 0. Alternativ, am selectat 0 în meniul Comenzi (Commands) pentru a duce la 0.

Am setat colectarea și stocarea datelor.

Va apare 0 in cutia dialog.

b) Am plasat un blank (o probă oarbă) în cuvă și am apăsat OK.

Pasul 16 Măsurarea absorbanta probei

a) Am selectat butonul Start din meniul Commands. Va apare Cutia dialog The Standard / Sample Selection dialog.

b) Am selectat probele ce vor fi folosite la analiză.

c) Am apăsat OK pentru a ieși din cutia de dialog Standards Sample Selection. Cum nici un standard nu a fost selectat, va apare mesajul: „*There is no valid calibration. Proceed in Abs (or Emission)?*”

d) Am apăsat OK pentru a continua. Cancel va întrerupe testarea.

e) Când a apărut Cutia dialog Present Sample am introdus mostra corespunzătoare în cuvă. Am apăsat OK pentru a măsura proba și a afișa absorbanta. (Dacă sunt nominalizate copiile, absorbanta este calculată după ce ultima copie este citită).

f) Am repetat operațiunea pentru probele rămase.

Pasul 17 Salvarea datelor

a) Am selectat Save Data As din meniul File.

b) Am introdus numele fișierului pentru funcționarea câmpului File name.

c) Am selectat Save.

Datele vor fi stocate ca fișiere lot, conform cărora se pot face analiza și interpretarea rezultatelor.

Înainte de efectuarea testelor se face validarea spectrofotometrului, aparatul va emite un raport după cum urmează (fig.4.15):  
Cary Validation Report

Report time 06.02.2012 08:43:10  
Report 06.02.2012 08:43:10.RVO  
Software Version: 3.00(182)  
Instrument Cary 50

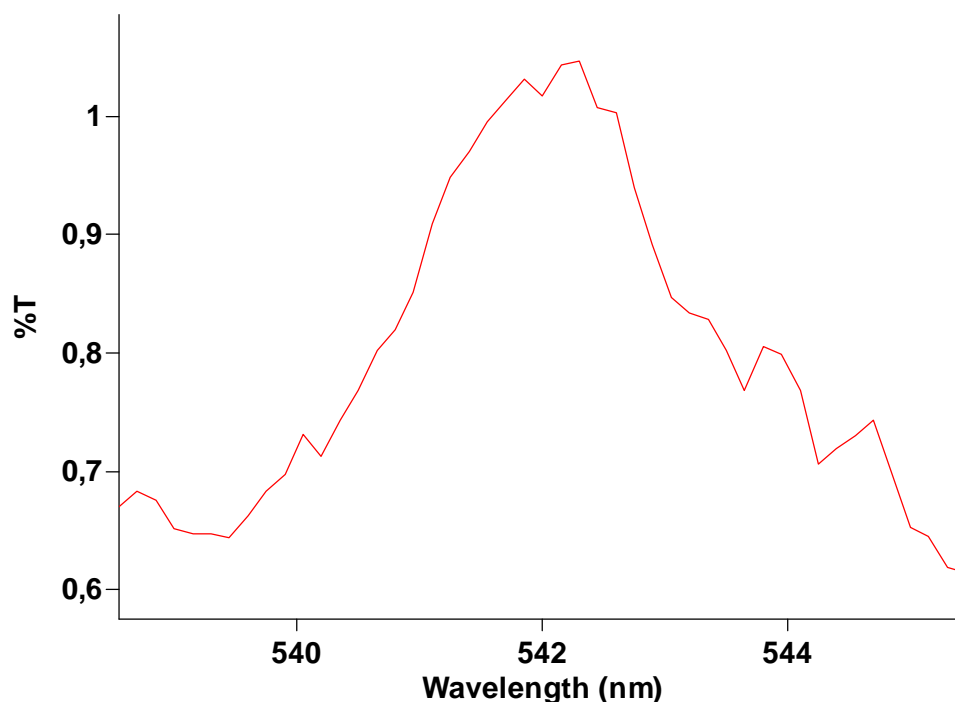
Wavelength Accuracy Test Xenon Line Scan Test

06.02.2012 08:43:55

**Instrument Settings**

Ave Time : 2,000 sec  
UV/Vis Interval : 0,150 nm  
Tolerance for 541.9 Line ±0,50 nm

541,920 line found at 542,011 PASSED



**Fig. 4.15.** Validarea spectrofotometrului Cary 50  
**Wavelength Accuracy Test Xenon Line Scan Test PASSED**

Dacă testul este trecut (passed) atunci se poate trece la etapa următoare, adică efectuarea testelor.

### 4.3. Determinarea conținutului de amine aromatice

#### 4.3.1. Prezentarea metodei. Consideratii generale

În cele ce urmează voi descrie metoda de determinare spectrofotometrică a aminelor aromatice primare în simulant alimentar apos (apă distilată, 3 % acid acetic, 10 și 15 % etanol).

Aminele aromatice primare, de exemplu (2,4 toluen diamină, 4,4 - diaminodifenil metan), rezultă din reacția componentelor pachetului la contactul cu alimentul și pot fi transferate în acesta.

Conținutul de amine aromatice ale simulantului alimentar apos (apă distilată, 3% acid acetic, 10 și 15 % etanol), este exprimat ca și conținut de clorhidrat de anilină determinată prin procedura de testare descrisă în continuare. Această substanță, clorhidratul de anilină poate fi privită ca și substanța referință. Este măsurată în mg/l.

Scurtă descriere

Aminele aromatice posibil existente în soluție sunt diazotate în acid clorhidric după care sunt cuplate cu N-(1- nafil -) – etilen diamină dihidroclorică, rezultând o soluție violetă. Conținutul aminelor aromatice primare este determinat spectrofotometric la o lungime de unda de 550 nm.

Reactivii:

- trebuie folosiți reactivi chimici analitic puri.
  - soluție apoasă.  
Apa trebuie să fie distilată pentru a fi de calitate corespunzătoare.
- Simulant alimentar
- apă distilată sau
  - acid acetic,  $c = 3 \text{ g/l}$  sau
  - etanol, concentrație volumetrică = 10%, 15%.
  - Soluție stoc clorhidrat de anilină,  $c = 50 \text{ mg/l}$ , care se prepara după cum urmează: 10 mg de clorhidrat de anilină sunt cântărite, diluate într-un simulant alimentar și dozate cantitativ într-un balon cotat de 200 ml. Balonul este completat cu simulantul corespunzător până la semn.
- După care din soluția stoc de clorhidrat de anilină diluată  $c = 0,5 \text{ mg/l}$  se iau 5 ml și sunt transferați cu ajutorul unei pipete într-un balon cotat de 500 ml și completat până la semn cu simulantul alimentar utilizat.
- Acid clorhidric,  $C_M = 1 \text{ mol/l}$ , (1N),  $C_M = 0,5 \text{ mol/l}$ , (0,5N),  $C_M = 0,1 \text{ mol/l}$ , (0,1N)
- Eluțiile soluțiilor:  
80 părți volume de metanol sunt amestecate cu 20 părți volume acid clorhidric 0,5N.
- Nitrit de sodiu,  $c = 0,5 \text{ g/100 ml}$   
Sulfamat de amoniu,  $c = 2,5 \text{ g/100 ml}$   
Agent de cuplare  
1 gram de N-(1-naftil-) etilen diamina dihidroclorica este diluată în apă, soluția este completată cu apă într-un balon cotat de 100 ml până la semn.
- Dispozitive:  
Spectrofotometru cu filtru la 550 nm, cuva de cuarț de 10 cm

### 4.3.2. Metodologie

Prepararea curbei de etalonare, tabel 4.7. și anexa 1 care reprezintă grafic valorile calibrării din tabel 4.7.

*Diluție 1.* S-au dozat 50 mg (0,05 g) de clorhidrat de anilină într-un balon cotat de 1000 ml.

Se dizolvă clorhidratul de anilina în mediul de testare (3% soluție acid acetic) și se completează până la semn.

*Diluție 2.* Se dizolvă 5,0 ml din soluția anterioară în mediul de testare (3% acid acetic) într-un balon cotat de 500 ml și se completează până la semn. (c = 0,5 mg/l).

*Diluție 3.* Se folosesc cantitățile necesare din aceste soluții pentru a face următoarele diluții în baloane cotate de 100 ml:

**Tabel 4.7.** Prepararea curbei de etalonare

Număr probei	Cantități de adăugat (ml)	Concentrații standarde ( $\mu\text{g}/100 \text{ ml}$ )	Concentrații standarde (mg/l)
1	0,25	0,125	0,00125
2	0,5	0,25	0,00250
3	0,75	0,375	0,00375
4	1,00	0,500	0,00500
5	2,00	1,000	0,01000
6	3,00	1,500	0,01500
7	4,00	2,000	0,02000
8	5,00	2,500	0,02500
9	6,00	3,000	0,03000
10	8,00	4,000	0,04000

Aceste soluții sunt repartizate ca și pentru metoda standard.

12,5 ml , 1,0 mol HCl +2,5 ml  $\text{NaNO}_2$  , dar nu în proba oarba.

Adăugați 5 ml de sulfamat de amoniu. Sulfamatul de amoniu distruge  $\text{NaNO}_2$  nereacționat.

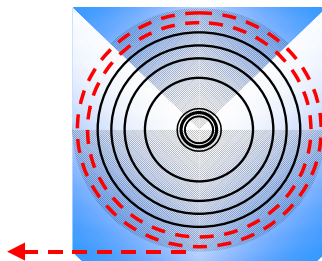
Așteptați 10 minute , pentru ca  $\text{NaNO}_2$  să fie eliminat

Adăugați 5 ml agent de cuplare și amestecați. N-(Naftil)-etilen diamină dihidroclorică este agentul de cuplare. În prezenta aminelor aromatice o culoare purpurie va apare. Așteptați două ore pentru ca reacția să aibă loc.

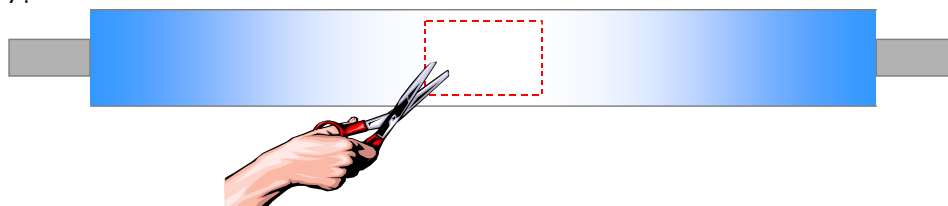
În paralel o proba referință a mediului de testare (soluție acid acetic 3%).

### Prepararea probei

Se îndepărtează de pe rola de folie laminată circa 3-4 spire, fig.4.16.

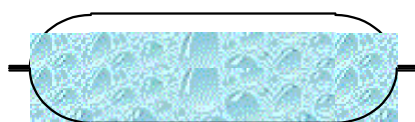
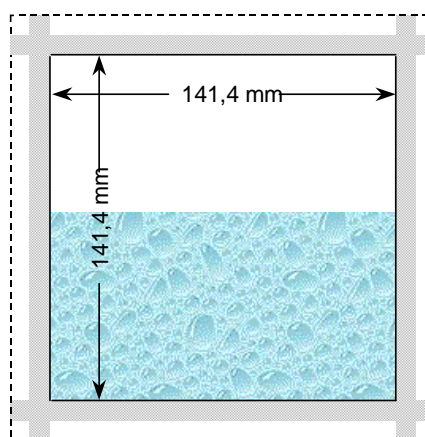
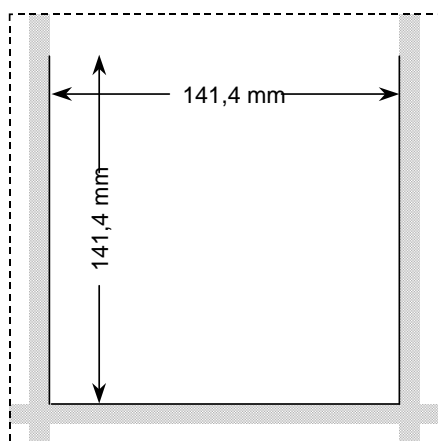


**Fig.4.16.** Îndepărtarea foliei de pe rola pentru prelevare probă de folie după care se taie cu lama sau foarfeca o bucată de folie de aproximativ 0,5 m<sup>2</sup>, fig.4.17.



**Fig.4.17.** Prelevare probă

Din aceasta bucată se taie un pachet de 14,14 cm × 14,14 cm = 200 cm<sup>2</sup> sau de 10 cm × 20 cm = 200 cm<sup>2</sup>. Se confecționează 4 astfel de pachete (1 probă oarbă + 3 probe pentru determinarea aminei aromatice). Pachetele se umplu cu soluția de acid acetic 3%, simulat alimentar în cantitate de 100 ml, fig.4.18



70°C timp de 60 min



70°C timp de 60 min

**Fig.4.18.** Mod pregătire probe.

Pachetele se introduc în etuva la 70 °C timp de 60 de minute. Pachetul este așezat în etuvă în așa fel încât contactul dintre simulat și folia laminată să fie pe o suprafață cât mai mare. Se așteaptă ca izocianatul să fie extras în simulantul alimentar.

Conținutul pachetelor se transferă în sticle de 100 sau 125 ml.

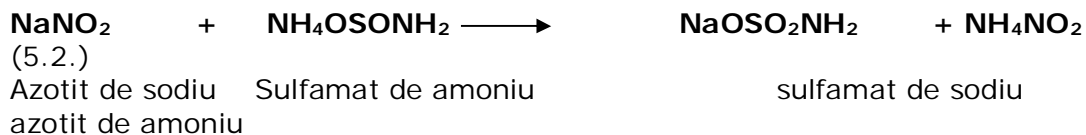
Reacțiile



*Amine aromatice*    *acid clorhidric*    *azotit de sodiu*    *sare de diazoniu*  
**12,5 ml, c=1M**    **2,5 ml**

Se introduc peste fiecare probă câte 12,5 ml, C=1M soluție de acid clorhidric și 2,5 ml soluție azotit de sodiu, cantitate stoechiometrică. Se așteaptă 10 minute pentru ca reacția la gruparea aminică să aibă loc.

După cele 10 minute se introduce sulfamat de amoniu pentru a distruge azotitul nereacționat, care poate afecta valorile extincției.



Se așteaptă încă 10 minute pentru distrugerea azotitului de sodiu.

După care se adaugă 5 ml de soluție agent de cuplare. Se așteaptă două ore pentru dezvoltarea culorii, violet, fig.4.19.

În prezenta aminelor aromatice, agentul de cuplare produce o colorație violet.

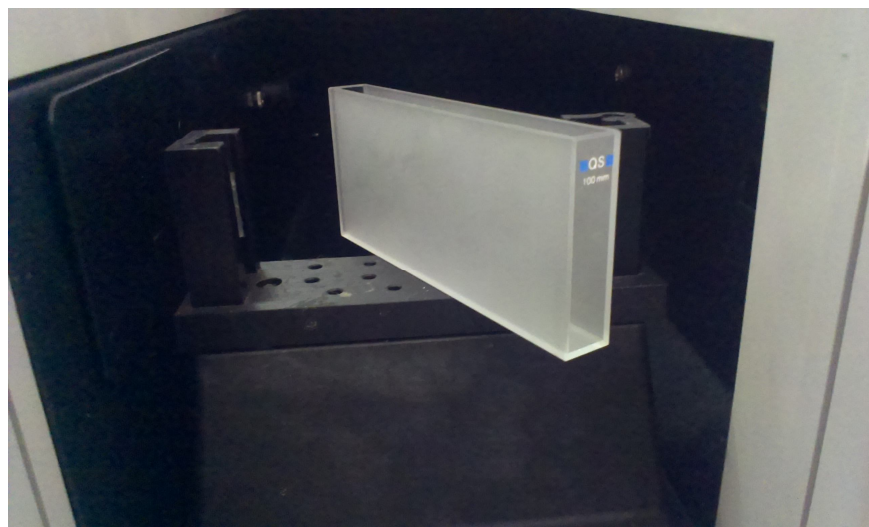


**Fig.4.19.** Dezvoltarea probelor.

După cele două ore cu ajutorul Spectrofotometrului Cary 50 se măsoară extincția și conținutul de amine aromatice exprimat în clorhidrat de anilină / simulat alimentar. Aceasta este calculată având ca referință curba de etalonare, făcută cu concentrațiile standard [34].

La citirea concentrațiilor soluțiilor rezultate se folosește o cuvă de cuarț cu drum optic de 10 cm, fig.4.20.





**Fig.4.20.** Cuva de cuarț cu drum optic de 10 cm.

Rezultatul testului poate fi exprimat în ppb, ca fiind anilină, conform Directivelor Europene sau în mg/l, exprimat ca și clorhidrat de anilină.

Rezultatul analizei nu trebuie să depășească valoarea de 0,01 mg/l conținut amine aromatice în simulant alimentar. Dacă valoarea este depășită înseamnă că produsul trebuie să mai aștepte pentru ca reticularea să fie completă și abia apoi să fie folosit la ambalarea alimentelor.

Transformarea limitei de migrare de 0,01 mg/l în 10 ppb se face după formula:

$$0,01 \text{ mg/l} = 0,01 \times 1000 / 1000000 \times 1000 = 10 \text{ ppb (exprimat ca anilina)}$$

În anexele 7 și 8 sunt reprezentate grafic valorile determinate ale aminelor aromatice care migrează, se observa o scădere a concentrației AA în decursul zilelor de după laminare, în primele 3 zile se poate observa diferența cu ochiul liber, o culoare puternic violacee, după care din ziua 4 este necesar spectrofotometrul deoarece ochiul uman nu percepe modificările de culoare la concentrații atât de mic.

### 4.3.3. Rezultate experimentale

Rezultatele experimentale ale determinării conținutului de AA în simulant alimentar sunt prezentate în anexele 2, 3, 4, 5, 6. Și centralizate în tabelul 4.3.

Proba	Ziua 1	Ziua 2	Ziua 3	Ziua 4	Ziua 5
1	0,0385	0,0258	0,0224	0,0151	0,0091
2	0,0346	0,0262	0,0208	0,0148	0,0089
3	0,0348	0,0259	0,0211	0,0144	0,0087
4	0,0341	0,0270	0,0199	0,0160	0,0092
5	0,0346	0,0261	0,0220	0,0149	0,0093
6	0,0359	0,0272	0,0215	0,0140	0,0099
7	0,0358	0,0259	0,0215	0,0157	0,0085
8	0,0362	0,0253	0,0200	0,0150	0,0090
9	0,0371	0,0254	0,0204	0,0138	0,0098
10	0,0379	0,0271	0,0226	0,0144	0,0097
Media	0,0359	0,0261	0,0212	0,0148	0,0092

Tabel 4.3. Centralizarea rezultatelor experimentale la determinarea AA.

Valorile determinate ale conținutului de AA în simulant alimentar în funcție de zile.

### 4.3.4. Concluzii.

#### 4.3.4.1. Explicarea curbei de scădere a conținutului de amine aromatice

La început se derulează de pe rola 4- 5 metri de folie, se evita partea influențată de umiditate, după care se taie 4-5 bucăți folie pentru efectuarea testelor, fig.4.21.

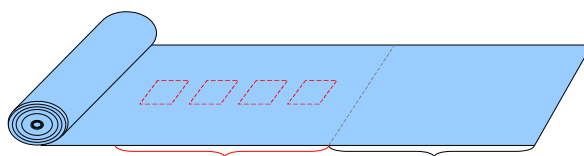


Fig.4.21. Mod prelevare probe pentru teste migrare.

În fig.4.22. este prezentată prin culori și valori medii evoluția concentrației aminelor aromatice, în concordanță cu rezultatele analizelor efectuate.





















Zile	Mostre necesare			
	Blank	Determinare amine aromatice 1	Determinare amine aromatice 2	Determinare amine aromatice 3
1 medie 0,036 mg/l				
2 medie 0,026 mg/l				
3 medie 0,0212 mg/l				
7 medie 0,0071 mg/l				
14 medie 0,0001 mg/l				

Fig.4.22 Evoluția concentrației aminelor aromatice.

În anexele 8 și 9 se poate urmări evoluția conținutului de amine aromatice care au migrat în simulat în funcție de numărul de zile de la laminare. Pentru determinarea unui astfel de grafic, trebuie efectuat un număr de zece teste zilnice. În fig.4.20 am evidențiat evoluția migrării colorimetric, evoluția migrării se poate observa și cu ochiul liber prin faptul că recipientele cu conținut vor avea în primele zile o culoare violacee sau purpurie care la testările din zilele următoare va fi tot mai deschisă, până în ziua 4 când diferențele nu se mai pot observa cu ochiul liber, doar cu spectrofotometrul.

Deși cu ochiul liber nu o să observăm nici o modificare după câteva zile de probe, totuși există probabilitatea foarte mare ca aminele care au migrat să fie peste limita admisă.

Culoarea purpurie foarte accentuată apare doar în primele zile după laminare respectiv 1-3.

În consecință în cazul ambalajelor alimentare fabricate din material plastic și în a căror componentă intră și adezivul de laminare dacă acestea sunt folosite la ambalarea alimentelor, în primele 5 zile de la laminare cantitatea de amine aromatice care va contamina alimentele ajunge sub limita de 0,01 mg/l. Deși periculoase pentru organismul uman aminele aromatice se vor încadra în limitele impuse de legislație. Reticularea completa are loc în intervalul 12 -14 zile când nu mai sunt detectate amine aromatice.4.3.4.2. Concluzii privind influența cantității de adeziv asupra migrării aminelor aromatice

#### **4.3.4.2. Concluzii privind influența cantității de adeziv asupra migrării aminelor aromatice**

În anexa 10, este reprezentată evoluția migrării aminelor aromatice în funcție de cantitatea de adeziv folosită la laminare.

La determinarea valorilor pentru acest grafic toți parametrii au fost constanți la fiecare testare, doar că s-a mărit cantitatea de adeziv folosită.

Determinările s-au făcut la 4 zile după laminare.

S-au prelevat 10 probe de folie laminată cu sistemul de adezivi UR6029/7733, fiecare având o anumită cantitate de adeziv pe  $m^2$  și anume valorile prezentate în anexa 10 substratul prin care are loc migrarea este polipropilena de 20 micrometri.

Am observat în urma testelor de migrare că de la 2  $g/m^2$  în sus migrarea de amine în simulant ajunge la o valoare de saturație constantă. Ceea ce înseamnă că izocianatul care este în contact direct cu filmul reușește să treacă prin film doar într-o anumită măsură. Și indiferent cu cât este depășită cantitatea de 2  $g/m^2$ , dacă rația de mixare este corespunzătoare, atunci cantitatea de amine aromatice determinată în urma testelor va fi aproximativ aceeași.

Acest fapt a dus la întocmirea de către mine a unor proceduri prin a căror respectare se știe cantitatea de amine aromatice care migrează în simulantul alimentar la un moment dat printr-un anumit substrat de folie și cu un anumit sistem de adezivi.

#### **4.3.4.3. Evoluția migrării aminelor aromatice funcție de grosimea foliei**

În cazul foliilor produse din același tip de material, de exemplu polipropilena, dar cu grosimi diferite, variația migrării aminelor aromatice diferă semnificativ, ceea ce înseamnă că o barieră de material mai densă și mai groasă împiedică mai mult migrarea.

Pentru a ajunge la aceste concluzii am testat migrarea izocianatului prin folie de polipropilenă de următoarele grosimi: 20  $\mu m$ , 28  $\mu m$ , 30  $\mu m$ , 35  $\mu m$ , 38  $\mu m$ , 40  $\mu m$ .

În urma determinărilor am constatat că izocianatul migrează după graficul din anexa 11.

Pentru a aduce contribuții personale în acest domeniu a trebuit să țin cont și de factorii economici, deși în mod normal se folosește la laminare folie metalizată de 20  $\mu m$ , prin care migrează cea mai mare cantitate de izocianat, am reușit să folosesc la tipografie folie de 20  $\mu m$  în loc de 30  $\mu m$ , și la metalizare folie de 30  $\mu m$ .

Cu toate că la tipografia flexo, grosimea foliei de PP recomandată este de 30  $\mu m$ , am reușit să parametrizez cele două procese astfel încât să obțin tensiunile roloanelor metalizate și tipărită la valori optime pentru procesul de laminare.

În acest mod am realizat un pas în aplicarea unei bariere în fața migrării nocive a izocianatilor.

## 4.4. Testarea penetrării pachetelor compozite de către sistemele de adezivi poliuretani bicomponenți în cazul determinărilor spectrofotometrice.

### 4.4.1. Prezentare metodei. Considerații generale

S-a folosit metoda spectrofotometrică de determinare a aminelor aromatice descrisă la punctul 4.3.1.

În următorul experiment vom folosi trei tipuri diferite de combinații de filme și trei tipuri de sisteme de adeziv. Vor rezulta în acest mod  $3 \times 3 = 9$  combinații între adezivi și filme

Filmele care vin în contact cu alimentul sunt:

Substratul 1 compus din polipropilenă bioorientată, grosime 20 micrometri, densitatea filmului de  $0,900 \text{ g/cm}^3$ .

Acest film are proprietăți normale de termosudare și un mare coeficient de frecțiune și reprezintă o bună barieră pentru gaz.

Substratul 2 compus din polipropilenă bioorientată, grosime 11 micrometri coextrudat cu un strat de 9 micrometri de polietilentereftalat, densitatea filmului de  $0,910 \text{ g/cm}^3$ .

Acest film are proprietăți foarte bune de termosudare, coeficient de frecțiune normal și o bună barieră pentru gaze.

Substratul 3 compus din polipropilenă biaxială perlată de 28 micrometri, densitatea filmului de  $0,670 \text{ g/cm}^3$ .

Acesta este un film cu o barieră de gaz foarte slabă, proprietăți foarte bune de termosudare, coeficient mic de frecțiune.

Sistemele de adezivi folosiți sunt următorii:

Adeziv 1 – Liofol UR7733-22+ Hardener UR 6029-21, vâscozitatea sistemului =  $3000 \text{ Mpa}\cdot\text{s}$ , rația de mixare 100/70, cantitatea de adeziv depusă  $2,8 \text{ g/m}^2$ .

Adeziv 2- Liofol UR 7735+Hardener UR 6088, vâscozitatea sistemului =  $3500 \text{ Mpa}\cdot\text{s}$ , rația de mixare 100/40, cantitatea de adeziv depusă  $2,8 \text{ g/m}^2$ .

Adeziv 3- Texacote SF 301 + Hardener Texacote CR 300, vâscozitatea sistemului =  $3800 \text{ Mpa}\cdot\text{s}$ , rația de mixare 100/40, cantitatea de adeziv depusă  $2,8 \text{ g/m}^2$ .

### 4.4.2. Metodologie

Modalitatea de marcare a probelor

După laminarea pe mașina de laminat Simplex și pregătirea probelor pentru testare s-au obținut următoarele combinații între substraturi și adezivi:

**Tabel 4.8.** Combinații între substraturi și sisteme de adezivi.

	Film 1	Film 2	Film 3
Adeziv 1	A1F1	A1F2	A1F3
Adeziv 2	A2F1	A2F2	A2F3
Adeziv 3	A3F1	A3F2	A3F3

Probele ce vor fi testate pe spectrofotometru se vor numera conform cu tabelul de mai sus.

De pe fiecare rolă laminată s-au îndepărtat aproximativ 10-12 m folie laminată după care s-au prelevat probe din care s-au confecționat pachete. S-au urmat pașii descriși în capitolul 4 pentru executarea determinării cantității de amine aromatice care migrează în probe și s-a obținut buletinul de analiză de la anexa 7

Aceste rezultate corespund analizelor făcute la 5 zile după procesul de laminare și sunt în concordanță cu cerințele legislative privitoare la limita de migrare în conformitate cu cerințele privind materialele și obiectele din material plastic destinate să vină în contact cu produsele alimentare dacă la probe nu se eliberează amine primare aromatice în cantitate detectabilă de 0,01 mg/l sau 0,01 mg/kg în simulantul alimentar.

#### 4.4.3. Rezultate experimentale

Rezultatele ce sunt prezentate în tabelul 4.9 ce urmează vor fi analizate și se vor trage concluzii.

Aceste rezultate au fost centralizate în urma determinărilor experimentale înregistrate în buletinul de analiză reprezentat la anexa 7, unde sunt reprezentate concentrațiile pentru nouă probe de folii laminate diferite compuse din trei sisteme de adezivi de laminare diferite și din trei sisteme de folii compuse din materiale plastice destinate ambalării alimentelor.

**Tabel 4.9.** Tabel rezultate probe.

Proba	Descrierea probei	Concentrație [mg/l]	Citiri
A1F1	A1( Liofol 7733 -22/6029-21) F1( Polipropilenă biorientată)	0,0098	0,0146
A1F2	A1( Liofol 7733 -22/6029-21) F2 (polipropilenă biorientată 11 micrometri + PET de 9 micrometri)	0,0085	0,0123
A1F3	A1( Liofol 7733 -22/6029-21) F3 (Polipropilenă albă biaxială)	0,0108	0,0166
A2F1	A2(I Liofol 7735/6088) F1(polipropilenă biorientată)	0,0102	0,0154
A2F2	A2(I Liofol 7735/6088) F2 (polipropilenă biorientată 11 micrometri + PET de 9 micrometri)	0,0080	0,0105
A2F3	A2(I Liofol 7735/6088) F3 (Polipropilenă albă biaxială)	0,0110	0,0172
A3F1	A3( Texacote SF 301/ CR 300) F1(polipropilenă biorientată)	0,0112	0,0175
A3F2	A3( Texacote SF 301/ CR 300) F2 (polipropilenă biorientată 11 micrometri + PET de 9 micrometri)	0,0120	0,0197
A3F3	A3( Texacote SF 301/ CR 300) F3 (Polipropilenă albă biaxială)	0,0150	0,0266

#### 4.4.4. Concluzii

Riscul migrării aminelor aromatice în aliment din adezivul poliuretanic este foarte important de evaluat, după cum am precizat și în capitolele anterioare grupările de izocianați împreună cu umiditatea creează amine aromatice cum sunt 2,4- și 2,6- diamino toluenul(TDA) și 2,2-, 2,4- și 2,6- diamino di fenil metanul (MDA), care sunt substanțe cauzatoare de cancer.

De aceea a trebuit să evaluăm mai mulți factori, cum am făcut în acest subcapitol 4.4. evaluând 3 tipuri de sisteme de adeziv cu trei tipuri de sisteme de filme diferite

Combinând aceste materii prime am obținut în final 9 tipuri de produse finale care au fost analizate în vederea depistării migrării aminelor aromatice.

După evaluare am obținut rezultate diferite în conformitate cu materialele folosite și am concluzionat ca filmele cu o densitate mai mică permit o mai mare migrare decât cele cu o densitate mai mare, chiar dacă grosimea acestora este mai mare, cum ar fi cazul polipropilenei bialxiale perlate.

Filmele (coextrudate) fabricate dintr-un strat de PP și un strat de PET au un transfer mai mic de izocianați din cauza schimbării bruște a proprietăților straturilor precum și a structurii cristaline a PET.

Polipropilena biorientată a avut un transfer normal de izocianați pentru structura și proprietățile sale.

Sistemele de adezivi au cea mai mare influență în rezultatul obținut, adezivii cu putere mare de lipire, și timp scurt de reticulare vor transfera cantități mai mari decât alți adezivi, cum ar fi sistemul format din Texacote SF301/CR300.

Pentru a evita apariția nedorită a aminelor aromatice în produsul alimentar, este necesară o programare meticuloasă a producției cu un minim de 3 zile alocat procesului de laminare și cu materii prime și materiale de o calitate superioară, doar în acest fel se poate obține performanță.

Liofol 7735/6088 este sistemul perfect pentru laminare, timp bun de reticulare, buna putere de lipire, de asemenea migrarea este în limite acceptabile în comparație cu concentrația de materii prime.

Liofol 7733-22/6029-21 timpul de reticulare este mai mare cu cel puțin 2 zile față de sistemul de adezivi Liofol 7735/6088 și acest sistem are migrare slabă ceea ce îl recomandă ca un sistem sigur pentru ambalajele alimentare dar pentru producții de folie laminată cu un termen de livrare de cel puțin 5 zile.

Cel mai important fapt este că limita specifică de migrare a aminelor aromatice în aliment, exprimată ca și clorhidrat de anilină este sub valoarea de 0,01 mg/l, doar în 3 cazuri din 9 fiind necesara de inca o zi pentru celelalte sisteme sa fie sub limita de migrare deci este sigur să folosim ambalajele alimentare laminate cu aceste sisteme de adeziv la 6 zile după procesul de laminare.

Acest fapt a dus la modificari în procesele de fabricare ale ambalajului care se refera la crearea si implementarea a unor obiective și instrucțiuni clare referitoare la timpii alocați pentru laminare, astfel încât siguranța alimentului să nu fie amenințată în vreun fel [125], [127], [131].

## 4.5. Determinarea aminelor aromatice primare cu ajutorul lichid cromatografiei

### 4.5.1. Prezentarea metodei. Considerații generale

Materialele flexibile pentru ambalat alimente devin din ce în ce mai importante deoarece sunt indispensabile atât pentru producția cât și pentru transportul alimentelor și au o influență esențială asupra calității alimentelor ambalate. În cele mai multe cazuri, această influență este deliberată („ambalaje istețe”); în același timp, în alte cazuri, această influență este nedorită. Cu pelicule multistrat (compozite), de exemplu, există riscul migrării monomerilor din adezivii materialului de ambalat incomplet tratați, în alimente. În cazul adezivilor ce se bazează pe izocianați aromatici și care se aplică în straturi, reacția adezivilor cu umezeala din alimente produce amine primare nedorite, cum ar fi 2,4,- și 2,6- diaminotoluenul [TDA] și 2,2 -, 2,4 – și 2,6 – diaminodifenilmetanul [MDA]. Unele din aceste amine au fost clasificate drept carcinogene sau au fost dovedite ca generatoare de cancer. Pentru protecția consumatorului, pentru a se conforma cureglementările privind materialele flexibile de ambalat alimente fabricate cu izocianați aromatici, legislația impune ca materialele și articolele destinate contactului cu alimentele să nu elibereze amine aromatice primare (exprimate ca aniline) într-o cantitate detectabilă (limita de detectare 0,01mg /kg aliment sau înlocuitor aliment, cu toleranță analitică inclusă de 100%).

Această limită statutară este monitorizată în mod normal prin metoda fotometrică.

Această metodă poate fi aplicată simulatorilor de alimente lichide și se bazează pe transformarea aminelor aromatice primare produse de coloranți și determinările fotometrice ulterioare. Datorită principiilor sale fundamentale de detectare, această metodă este nespecifică și de aceea este potrivită numai ca metodă rapidă de investigare. Dacă sunt măsurate cu această metodă valori care depășesc 0,01 mg/Kg, se recomandă folosirea alternativă a metodelor cu substanțe specifice, care sunt capabile de o detectare selectivă și separată a izomerilor individuali de TDA și MDA.

Metoda analizei lichid-cromatografice a aminelor aromatice primare din simulanții de lichide alimentare.

Este normal ca la testele de migrație să se folosească apă sau acid acetic 3% ca un simulat de lichid alimentar. Pentru scopul testului, acești simulanti de alimente sunt depozitați într-un buzunar (pliu) de ambalare prevăzut în condiții definite. Aminele aromatice care au migrat în materialul alimentar testat pe perioada depozitării acestuia, sunt concentrate din mostră cu ajutorul fazei de extracție solid și separate pentru a nu interfera cu componentele matricei de bază. În etapa următoare, aminele aromatice primare ce trebuie determinate vor fi separate prin cromatografia lichidă, cu ajutorul unei coloane în contra-fază. O fotodiodă detectoare de rețea (detector PDA) este folosită pentru măsurarea completă a spectrului UV a compușilor eludați, aceasta permițând identificarea lor clară. Cromatogramele rezultate sunt evaluate prin compararea timpului de retenție și a spectrului [76].

Aparatul cu care se desfășoară determinarea este un lichid cromatograf de mare performanță, operat cu ajutorul unui software ChemStation se numește HP Agilent 1100 HPLC.



Acesta este prevăzut cu un sistem cu vacuum pentru eliminarea gazelor, acesta permite reducerea costurilor de operare și asigură instrumentului o mare acuratețe fără a mai fi nevoie de heliu. Agilent 1100 are un sistem încorporat de verificare a lungimilor de undă. Putem alege să facem o verificare a variabilei lungimii de undă în conformitate cu performanțele caracteristice detectorului.

Sistemul este optimizat pentru sensibilitate crescută și permite accesul ușor și rapid pentru celule și lămpi.

Agilent 1100 este caracterizat de un design optimizat al pompei cuaternare care în conjuncție cu pistoanele cu dubla curgere și operarea servo controlată, asigură un curs stabil al curgerii solventului. O valvă de intrare, activată electronic este sincronizată cu loviturile pistoanelor, aceasta elimină formarea de vapori proveniți de la solvenții volatili.

Pompa Agilent 1100 HPLC

Modulul de control este ușor de folosit, parametrii de operare pot fi introduși rapid, stochează metoda ușor și afișează profilul presiunii.

Pompa este durabilă fiind fabricată din oțel inoxidabil, titan, aur, safir și ceramică. O garnitură izolează perfect pompa în cazul opțiunii de spălare, folosită în cazul fazelor mobile cu conținut mare de sare.

Interval de curgere mare, până la 10 ml/min.

Sistem încorporat pentru detectarea scurgerilor sau a pierderii de presiune, și cu feedback pentru întreținere

Detectorul Aparatului HP Agilent 1100 HPLC

Aparatul lucrează într-un interval variat de lungimi de undă de la 190 la 950 nm cu cea mai mare sensibilitate sau rezoluție spectrală. Sistemul asigură o linie de bază optimă în cazul unor condiții climatice variabile.

Cele două lămpi DAD (diode array detector) asigură cea mai bună lumină pentru lungimile de undă 190 până la 950 nm, cea mai mică limită de detecție este peste întreg intervalul de lungimi de undă. Folosirea diodelor (1024 buc) și a tăierii optice programabilă de la 1 la 16 nm, asigură cea mai bună lungime de bandă spectrală.

Detectorul fotodiodă folosește un filtru de oxid de holmiu, pentru verificarea automată a lungimii de undă și pentru urmărirea performanței acestuia.

Principiul metodei

La peliculele multistrat (compozite), există riscul migrării monomerilor din adezivii materialului de ambalat incomplet reacționați, în alimente. În cazul adezivilor ce se bazează pe izocianați aromatici și care se aplică în straturi, reacția adezivilor cu umezeala din alimente produce amine primare nedorite, cum ar fi 2,4- și 2,6- diaminotoluenul [TDA] și 2,2-, 2,4- și 2,6- diaminodifenilmetanul [MDA]. Unele din aceste amine au fost clasificate drept cancerigene sau au fost dovedite ca generatoare de cancer. Pentru protecția consumatorului, pentru a se conforma cu reglementările privind materialele flexibile de ambalat alimente fabricate cu izocianați aromatici au fost impuse anumite limite de migrare exprimate ca 0,01mg/l clorhidrat de anilina.

#### **4.5.2. Metodologia analizei lichid-cromatografice a aminelor aromatice primare din simulatorii de lichide alimentare.**

La testele de migrare se folosește apa sau acid acetic 3% ca simulant de lichid alimentar. Pentru efectuarea testului, acești simulanți alimentari sunt

introduși într-un pachet confecționat din materialul care este supus testării, de dimensiune 14,1x 14,1 cm, după care acesta este termosudat.

Pachetele cu simulant sunt introduse în etuva la 70 °C timp de o oră. Aminele aromatice care au migrat în simulantul alimentar în timpul încălzirii probelor sunt concentrate din mostră cu ajutorul fazei de extracție solid și separate pentru a nu interfera cu componentele matricei de bază. În etapa următoare, aminele aromatice primare ce trebuie determinate vor fi separate prin cromatografia lichidă, cu ajutorul unei coloane în contra-fază. O fotodiodă detectoare este folosită pentru măsurarea completă a spectrului UV a compușilor eluați, aceasta permițând identificarea lor clară.

Datorită spectrului UV caracteristic (anexa 13), vârfuri evaluate pot fi asociate fără ambiguitate diferitelor amine.

Așa cum se vede din curba de calibrare (anexa 12) pentru 2,4-TDA, metoda descrisă mai sus produce o calibrare liniară într-un domeniu de concentrație de 0,05 până la 2 mg /l. În timpul pregătirii probei (mostrei) se extrag 5 ml (factor de concentrație 10) din 50 ml de material alimentar supus testării.

Aceștia vor avea efect într-un domeniu de lucru de 5 până la 200 μg/l din materialul alimentar testat. În cadrul acestui interval de concentrație este posibilă determinarea concentrației relative de amine individuale cu o capacitate de reproducere de < ±2 procente. În condițiile de testare descrise mai sus, aminele aromatice pot fi detectate la o concentrație scăzută de până la 0,0015 mg/l.

Principiul metodei de testare

Determinarea aminelor aromatice primare cu ajutorul cromatografiei lichide de înaltă performanță (HPLC)

Conținutul în amine aromatice primare a simulanților alimentari, apă sau soluție de acid acetic 3% este extras din faza solidă în coloane de separare și purificare. Eluția aminelor se poate face și în metanol.

Determinarea lichid cromatografică a eluațiilor în coloane de fază inversă cuplate cu un Detector Raza Dioda. Evaluarea cromatogramei HPLC prin timpii de retenție și comparative spectrală [41], [50], [63], [94].

#### 4.5.3. Rezultate experimentale.

Sunt prezentate sub formă tabelară și cuprind izomerii aminelor aromatice determinate în simulantul alimentar, sunt prezentate și lungimile de undă corespunzătoare fiecărei amine.

**Tabel 4.10.** Lungimile de undă ale aminelor aromatice determinate prin spectroscopie IR.

Nr.crt.	Denumire amina aromatica	Lungime de unda (nm)
1	2,6 TDA	284,1
2	2,4 TDA	292,4
3	4,4' MDA	241,7
4	2,4 MDA	234,6
5	2,2' MDA	231,1

#### **4.5.4. Concluzii.**

Așa cum arată și anexa 13, este posibilă separarea diferitelor amine aromatice, cromatogramele rezultate sunt evaluate prin compararea timpului de retenție și a spectrului. Este posibilă separarea diferitelor amine aromatice primare unele de altele prin cromatografia lichidului, permițând detectarea și cuantificarea lor individuală.

## **CAPITOLUL 5. DETERMINĂRI EXPERIMENTALE. DETERMINAREA CARACTERISTICILOR FIZICO-CHIMICE, RETENȚIA SOLVENȚILOR, RAȚII DE MIXARE ÎN CAZUL ADEZIVILOR DE LAMINARE**

### **5.1. Determinări cantitative ale adezivului de laminare la viteză constantă și vâscozități variabile**

#### **5.1.1. Prezentarea metodei. Considerații generale**

Pentru efectuarea determinărilor cantitative și ale adezivilor de laminare la viteză constantă de lucru și vâscozități variabile se folosesc aparatele de la subcapitolele 4.2.3. și 4.2.4. și anume vâscozimetrul și balanța analitică.

#### **5.1.2. Metodologie**

Determinarea consumului de adeziv pentru laminare se face de obicei prin două metode:

##### **Metoda 1.**

Proba de analizat se prelevează de pe mașina de laminat la viteza de 80-100 m/min.

Se aplică o bucată de folie de PE de aproximativ 35 cm<sup>2</sup> pe folia tipărită prin lipire cu bandă adezivă la viteza de testare.

Dupa ce folia de PE este laminată cu folie metalizată, se decupează cu o lamă bucata de analizat.

Din folia laminată se taie 5 -10 bucăți de 10 cm<sup>2</sup> care se cântăresc la balanța analitică cu o precizie de 0,0001 g.

Foliile cântărite sunt delaminate și șterse cu o cârpă înmuiată în acetat de etil. Se curăță inclusiv aluminiul.

Foliile curățate complet de adeziv sunt introduse la 60-65 °C în etuvă timp de 5 min, pentru evaporarea completă a solventului din folie.

După uscare, cele două bucăți de folie delaminate se cântăresc.

Dupa introducerea datelor în formulele de calcul, se determină cantitatea de adeziv depusă pe m<sup>2</sup>.

Formula după care se face calculul este:

$$\text{Grame}_{\text{folie probă}} - (\text{Grame}_{\text{folie PE ștersă}} + \text{Grame}_{\text{folie metalizată ștersă}} + 0,0007_{(\text{coef Al})}) = \text{Grame}_{\text{adeziv}} \text{ (5.1.)}$$

Dacă adezivul folosit la probă are consumul între 1,8 și 4 g/m<sup>2</sup> și caracteristicile substratului impun folosirea acestei cantități, atunci se permite continuarea laminării.

## Metoda 2.

Proba de analizat se prelevează la viteza de 80-100 m/min. În timpul funcționării laminorului se introduce un semn din hârtie în rola laminată. Se oprește laminorul, se derulează folia până la semn, deoarece acolo era viteza setată în intervalul de probă. Cu o lamă se prelevează o probă de aproximativ 1 m folie laminată și 1 m folie tipărită.

Din folia laminată se taie 5 -10 bucati de 10 cm<sup>2</sup> care se cântăresc la balanța analitică cu o precizie de 0,0001 g. Se află cantitatea de cerneală + adeziv pe 10 cm<sup>2</sup>.

Din folia tipărită se taie 5 -10 bucati de 10 cm<sup>2</sup> care se cântăresc la balanța analitică cu o precizie de 0,0001 g. Se calculează cantitatea de cerneală pe 10 cm<sup>2</sup>.

Se alege cu grijă ca designul de pe folia tipărită să fie la fel cu cel de pe folia laminată.

Se șterge cu ajutorul unei cârpe îmbibată în acetat de etil atât cerneala de pe folia tipărită, cât și adezivul, cerneala și aluminiul de pe folia laminată. Se cântăresc filmele și se fac calculele

Se află cantitatea de adeziv în conformitate cu formula:

$$\text{Grame}_{\text{folie laminată}} - (\text{Grame}_{\text{folie laminată ștersă}} + \text{Grame}_{\text{cerneala}} + 0,0007_{(\text{coef Al})}) = \text{Grame}_{\text{adeziv}} \quad (5.2.)$$

Dacă adezivul folosit la probă are consumul între 1,8 și 4 g/ m<sup>2</sup> și caracteristicile substratului impun folosirea acestei cantități, atunci se permite continuarea laminării.

Timpii de reticulare în procesul de laminare exprimați sunt în anexa 14 unde este reprezentat trendul care evidențiază faptul că reticularea este corespunzătoare și folia laminată este conformă adică nu se mai dezlipește.

Timpul de reticulare, în care reacția este completă este influențat de mai multi factori; unul dintre acești factori este vâscozitatea adezivului, cu cât vâscozitatea adezivului este mai mare, cu atât conținutul de substanță activă este mai mare, prin urmare și reacția de polimerizare este mai rapidă precum și întărirea adezivului.

### 5.1.3. Rezultate experimentale

**Tabelul 5.1.** Determinări cantitative ale adezivului de laminare la viteză constantă și vâscozități de 2000MPa\*s

Nr. test	Tip material	Adeziv	Vâscozitate sistem MPa.s	Viteza m/min	Cantitate det. g/m <sup>2</sup>
1	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,00
2	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,12
3	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,23
4	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,20
5	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,11
6	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,04
7	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,18
8	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,05
9	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,14
10	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,08
11	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,20
12	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,19
13	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,15
14	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,16
15	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,10
16	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,13
17	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,10
18	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,18
19	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,14
20	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	2000	100	2,22

**Media=2,136 g**

**Tabelul 5.2. Determinări cantitative ale adezivului de laminare la viteză constantă și vâscozități de 3500 MPa\*s.**

Nr. test	Tip material	Tip adeziv	Vascozitate sistem MPa.s	Viteza m/min	Cantitate det. g/m <sup>2</sup>
1	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,40
2	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,33
3	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,31
4	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,39
5	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,40
6	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,34
7	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,38
8	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,41
9	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,32
10	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,36
11	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,30
12	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,43
13	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,36
14	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,39
15	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,41
16	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,38
17	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,40
18	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,37
19	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,40
20	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	3500	100	2,34

**Media=2,371 g**

**Tabelul 5.3.** Determinări cantitative ale adezivului de laminare la viteză constantă și vâscozități de 4400 MPa\*s

Nr. test	Tip material	Tip adeziv	Vascozitate sistem MPa.s	Viteza m/min	Cantitate det. g/m <sup>2</sup>
1	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,52
2	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,51
3	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,55
4	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,67
5	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,59
6	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,63
7	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,66
8	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,54
9	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,53
10	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,67
11	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,63
12	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,63
13	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,63
14	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,54
15	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,54
16	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,67
17	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,62
18	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,64
19	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,53
20	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	4400	100	2,54

**Media=2,592 g**

#### **5.1.4. Concluzii privitoare la problematica variației cantității de adeziv în funcție de vâscozitatea adezivilor**

O vâscozitate mare a adezivului înseamnă și un consum mai ridicat dacă temperatura de aplicare este constantă, deoarece la aceeași grosime, adezivul fiind mai dens, se depune în cantitate mai mare (vezi anexa 16). De asemenea, datorită structurii moleculare dense, materialul se depune în cantitate mai mare.

Dar odată cu modificarea temperaturii, adezivii se manifestă în felul următor:

Pentru a rezolva problema consumurilor mărite, am descoperit că modificarea diversilor parametrii la o creștere a temperaturilor la cilindrul de aplicare adeziv la 50°C duce la fluidizarea corespunzătoare a amestecului de adezivi, astfel încât consumul nu se mărește. În acest mod se respectă și specificațiile tehnice pentru adezivi în tancurile de dozare. Temperatura aceasta



este indicată la adezivii cu o vâscozitate  $\geq 3000(\text{mPa}\cdot\text{s})$ . Pentru sistemele de adezivi cu vâscozități mai  $< 3000(\text{mPa}\cdot\text{s})$ , se va seta temperatura de  $40^{\circ}\text{C}$ .

Pentru aceste setări, viteza de lucru optimă în urma testelor este de 150 m/min, iar cantitatea de adeziv determinată nu va depăși  $2,5\text{ g/m}^2$ , cât este optimul pentru o lipire corespunzătoare. Temperatura mediului de lucru  $23^{\circ}\text{C}$ ,  $U\% = 45$ .

După cum relevă graficele din anexele 17, 18, 19, cantitatea de adeziv depus de cilindrii de aplicare crește odată cu temperatura, indiferent că vâscozitatea sistemului de adezivi este de 2000, 3500 sau  $4400\text{ MPa}\cdot\text{s}$ .

Contribuții personale, în urma constatărilor pe care le-am avut de-a lungul timpului referitoare la viteza de reticulare a adezivilor, au fost cele referitoare la găsirea sistemelor de adezivi propice unei laminări rapide pentru termene de livrare scurte. La analiza datelor referitoare la timpii de reticulare am constatat că adezivii cu vâscozități mari reticulează mai repede și în cazul în care un client va avea nevoie de un produs livrat urgent (3 zile), atunci se vor folosi sistemele de adezivi cu vâscozități mai mari.

## **5.2. Determinări cantitative ale sistemelor de laminare la viteză constantă și temperaturi diferite.**

### **5.2.1. Prezentarea metodei. Considerații generale**

Pentru efectuarea determinărilor cantitative și ale adezivilor de laminare la viteză constantă de lucru și vâscozități variabile se folosesc aparatele de la subcapitolele 4.2.3. și 4.2.4. și anume vâscozimetrul și balanța analitică. Temperaturile adezivilor de laminare se pot seta și modifica direct de la displayul dozatorului de adeziv.

Pentru această determinare am ales să testez trei tipuri diferite de sisteme de adezivi de laminare cu proprietăți fizico- chimice diferite, am ales să pastrez constanți parametrii de lucru principali dar să setez temperaturile de lucru pentru prima determinare la  $40^{\circ}\text{C}$  și pentru a doua determinare la  $45^{\circ}\text{C}$ . Am procedat la fel pentru fiecare din cele trei sisteme de adezivi.

Testările au fost efectuate pentru sisteme de adezivi cu vâscozități de 2000, 3500,  $4400\text{ MPa}\cdot\text{s}$ .

### **5.2.2. Metodologie**

Determinarea consumului de adeziv pentru laminare se face de obicei prin două metode, cele prezentate la subcapitolul 5.1.2, am ales metoda 1:

Proba de analizat se ia de pe mașina de laminat la viteza de 80-100 m/min.

Se aplică o bucată de folie de PE de aproximativ  $35\text{ cm}^2$  pe folia tipărită prin lipire cu bandă adezivă la viteza de testare.

Dupa ce folia de PE este laminată cu folie metalizată, se decupează cu o lamă bucată de analizat.

Din folia laminată se taie 5 -10 bucăți de  $10\text{ cm}^2$  care se cântăresc la balanța analitică cu o precizie de  $0,0001\text{ g}$ .

Foliile cântărite sunt delaminate și șterse cu o cârpă înmuiată în acetat de etil. Se curăță inclusiv aluminiul.

Foliile curățate complet de adeziv sunt introduse la 60-65 °C în etuvă timp de 5 min, pentru evaporarea completă a solventului din folie.

După uscare, cele două bucăți de folie delaminate se cântăresc.

Dupa introducerea datelor în formulele de calcul, se determină cantitatea de adeziv depusă pe m<sup>2</sup>.

Formula după care se face calculul este:

$$\text{Grame}_{\text{folie probă}} - (\text{Grame}_{\text{folie PE ștearsă}} + \text{Grame}_{\text{folie metalizată ștearsă}} + 0,0007_{(\text{coef Al})}) = \text{Grame}_{\text{adeziv}} \quad (5.1.)$$

Dacă adezivul folosit la probă are consumul între 1,8 și 4 g/m<sup>2</sup> și caracteristicile substratului impun folosirea acestei cantități, atunci se permite continuarea laminării.

Laminorul a fost setat la viteza constantă de lucru de 100 m/minut. Setarea dozării de adeziv de la mașină a fost de 100 %.

### 5.2.3. Rezultate experimentale

**Tabelul 5.4.** Determinări cantitative ale adezivului de laminare de vâscozitate 2000MPa\*s, la viteză constantă și temperaturi diferite.

Nr. test	Tip material	adeziv	Temp. aplicare °C	Viteza m/min	Cantitate det. g/m <sup>2</sup>
1	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	40	100	2,12
2	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	40	100	2,19
3	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	40	100	2,04
4	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	40	100	2,10
5	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	40	100	2,20
6	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	40	100	2,06
7	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	40	100	2,09
8	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	40	100	2,09
9	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	40	100	2,14
10	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	40	100	2,08
11	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	45	100	2,20
12	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	45	100	2,22
13	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	45	100	2,23
14	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	45	100	2,24
15	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	45	100	2,23
16	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	45	100	2,25
17	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	45	100	2,26
18	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	45	100	2,23
19	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	45	100	2,20
20	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote XP 5430/ texacote XP 5432	45	100	2,22

**Tabelul 5.5.** Determinări cantitative ale adezivului de laminare de vâscozitate 3500MPa\*s, la viteză constantă și temperaturi diferite.

Nr. test	Tip material	Tip adeziv	Temp. aplicare °C	Viteza m/min	Cantitate det. g/m <sup>2</sup>
1	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	40	100	2,37
2	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	40	100	2,32
3	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	40	100	2,33
4	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	40	100	2,40
5	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	40	100	2,40
6	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	40	100	2,35
7	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	40	100	2,39
8	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	40	100	2,42
9	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	40	100	2,33
10	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	40	100	2,37
11	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	45	100	2,44
12	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	45	100	2,42
13	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	45	100	2,46
14	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	45	100	2,40
15	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	45	100	2,43
16	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	45	100	2,47
17	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	45	100	2,44
18	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	45	100	2,47
19	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	45	100	2,47
20	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Texacote SF 301/ Texacote CR 300	45	100	2,43

**Tabelul 5.6.** Determinări cantitative ale adezivului de laminare de vâscozitate 4400MPa\*s, la viteză constantă și temperaturi diferite.

Nr. test	Tip material	Tip adeziv	Temp. aplicare °C	Viteza m/min	Cantitate determ. g/m <sup>2</sup>
1	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	40	100	2,56
2	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	40	100	2,62
3	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	40	100	2,65
4	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	40	100	2,60
5	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	40	100	2,62
6	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	40	100	2,66
7	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	40	100	2,66
8	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	40	100	2,69
9	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	40	100	2,61
10	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	40	100	2,67
11	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	45	100	2,69
12	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	45	100	2,69
13	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	45	100	2,74
14	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	45	100	2,80
15	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	45	100	2,82
16	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	45	100	2,72
17	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	45	100	2,77
18	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	45	100	2,78
19	BOPP tiparit30/ BOPP metalizat20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	45	100	2,69
20	BOPP tiparit30/ BOPP met.20	Liofol LA7735/ Hardener UR6088	45	100	2,81

#### 5.2.4. Concluzii

În anexele 17, 18, 19 sunt reprezentările grafice ale rezultatelor experimentale de la punctul 5.2.3. Am concluzionat că diversele sisteme de adezivi

își modifică consumul în funcție de temperatura de lucru. Creșterea temperaturii a determinat scăderea vâscozității și a permis trecerea prin fanta dintre rolele de aplicare a unei cantități mai mari de adeziv. Astfel reactivitatea a crescut,

siguranța pachetului din punct de vedere al migrării scade, puterea de lipire a crescut, consumul de adeziv a crescut. Punctele negative și pozitive pot fi evaluate în funcție de necesitățile de moment.

## 5.3. Caracteristici adezivi de laminare determinate

### 5.3.1. Principii. Considerații generale

Caracteristici fizico-chimice ale sistemelor de adezivi studiați au fost determinate cu ajutorul vâscozimetruului, a laminorului, metodelor proprii. Aceste determinări servesc la optimizarea procesului de laminare. O bună cunoaștere a proprietăților fizico- chimice conduce la previziuni bazate pe valori concrete în ceea ce privește rezultatul migrării, al determinărilor cantitative, al rezultatelor puterii de lipire, al influenței componentelor adezivului asupra produsului final, asupra timpilor de reticulare, asupra temperaturilor de lucru și depozitare, asupra sănătății operatorului laminorului.

### 5.3.2. Metodologie

La calculul rației de mixare se aplică următorul procedeu: se identifică valorile rațiilor din fișa tehnică a adezivului. Se cântăresc două pahare de plastic pe o balanță cu o precizie de 0,02 g; se notează pe pahar masa acestora. Se notează pe fiecare pahar ce componentă va conține, după care prin furtunul de dozare se purjează adezivii în cele două pahare, până când unul dintre pahare este aproape plin. Ambii adezivi sunt purjați în același timp. Acestea sunt apoi cântărite și se face raportul valorilor obținute și înmulțind apoi cu 100 se va obține raportul masic al celor două componente, care se compară cu valorile înscrise în fișa tehnică, dacă nu este raportul specificat se caută identificarea neconformității și eliminarea acesteia.

Exemplu calcul:

Masa pahar gol 1 = 3,32 g; Masa pahar gol 2 = 3,12 g

Masa pahar cu izocianat 1 = 59 g; Masa pahar cu polialcool 2 = 32 g

Masa izocianat dozată = 55,68 g; Masa polialcool dozată = 28,88 g

Rația de mixare polialcool =  $(28,88/55,68) \cdot 100 = 51,8$

Rația de mixare polialcool /izocianat este 51,8 cu 100. Exprimată masic.

La determinarea cantitativă a adezivului de laminare se folosește o balanță electronică analitică Sartorius, clasa I, de maxim 220 g, diviziune 0,1 mg.

Vascozitatea este determinată cu vâscozimetruul, densitatea este determinată cu ajutorul laminorului, mirosul și culoarea sunt proprietăți organoleptice și au fost determinate cu ajutorul văzului și al mirosului.

### 5.3.3. Rezultate experimentale

**Tabelul 5.7.** Caracteristici fizico-chimice adezivi de laminare.

Nr crt	Tip adeziv	Vâscozitate MPa.s	Vâscozitate amestec	Rație mixare	Densitate g/cm <sup>3</sup>	Miros/ Culoare
1	Liofol UR 7733-22 (NCO)	3900	3000	100	1.15	Foarte slab eteric/ Galben foarte deschis
	Hardener UR 6029 – 21	4000		70	1.1	Slab miros de rășină/ Transparent
2	Liofol LA 7724-21(NCO)	2000	1000	100	1.15	Foarte slab eteric/ Galben roșiatic
	Hardener UR 6020-21	900		75	0.96	Slab miros de rășină/ Galben roșiatic
3	Liofol LA 7735	4400	4400	100	1.15	Foarte slab eteric/Galben roșiatic
	Hardener UR 6088	4500		40	1.16	Slab miros de rășină/ Galben roșiatic
4	Texacote SF 301	3500	3800	100	1.118	Foarte puternic eteric/ Galben pal
	Texacote CR 300	3500		40	1.178	miros de rășină/ Galben pal
5	Texacote SF 301	3500	3000	100	1.118	Foarte puternic eteric/ Galben pal
	Texacote CR 312 S	2800		50	1.1205	miros de rășină/ Galben pal
6	Herberts 2K-LF 520	2200	1500	100	1.15	Foarte puternic eteric/ Galben pal
	Haerter 424	3500		80	1.24	miros de rășină puternic/ Galben pal
7	Texacote SF 301	3500	2500	100	1.118	Foarte puternic eteric/ Galben pal
	Texacote CR 302 S	550		50	1.0	miros de rășină/ Galben pal

8	Texacote XP 5430	4500	2000	100	1.15	Uşor eteric/ Galben pal
	Texacote XP 5432	2500		55	1.16	Slab miros de răşină/ Galben pal
9	Herberts 2K-LF 520	2200	3000	100	1.15	Foarte puternic eteric/ Galben pal
	Hardener 107	4000		80	1.16	miros de răşină puternic/ Galben pal
10	Texacote SF 331	9000	3200	100	1.118	Foarte puternic eteric/ Lichid uşor gălbui
	Texacote CR 300	3500		40	1.178	miros de răşină/ Lichid uşor gălbui
11	Herberts 2K-LF 520	2200	1500	100	1.15	Foarte puternic eteric/ Galben pal
	Haerter 424	3500		80	1.24	miros de răşină puternic/ Galben pal
12	Swift EC2 2305 D	4500	3800	100	1.16	Slab miros de răşină/ Galben deschis
	Swift Haerter EC2 2310 R	2700		70	1.2	Uşor eteric/ Galben deschis
13	Purbinder MP 980	15000	2000	100	1.13	Eteric/ Galben pal
	Purbinder MP 780	2750		40	1.16	miros de răşină/ Galben pal
14	Purbinder MP 830	2750	800	100	1.12	Eteric/ Galben pal
	Purbinder MP 730	750		50	0.98	miros de răşină/ Galben pal
15	Herberts 2K-LF 535	9000	2000	100	1.11	Eteric/ Galben pal
	Haerter 118	450		30	0.99	miros de răşină/ Galben pal
16	Herberts 2K-LF 570	2500	2000	100	1.18	Eteric/ Galben pal
	Haerter 130 (NCO)	2700		35	1.11	miros de răşină/ Galben pal

#### 5.3.4. Concluzii

O dată cu determinarea proprietăților fizico- chimice ale sistemelor de adezivi a fost necesară și identificarea corectă a denumirilor chimice ale componentelor acestora și anume adezivului cu conținut de izocianat este: 4,4 metilen difenil diizocianat hexan, 1,6 diizocianat homopolimer. Componenta poliolică a adezivului de laminare se numește: poli[oxi(metil-1, 2 etan diil)],  $\alpha, \alpha, \alpha, 1, 2, 3$ , propan tri il tris[ $\Omega$ - hidroxil].

Între rolele de aplicare ale adezivului există o anumită distanță care se reglează cu ajutorul unei lere, distanța optimă este de 0,08 mm. După reglarea distanței dintre rolele de aplicare adeziv cantitatea de adeziv folosită în procesul de laminare poate fi influențată și de viteza de lucru. Astfel sistemul de adezivi având caracteristici fizice constante se comportă conform graficului la mărirea vitezei, anexa 20, adică la creșterea treptată a vitezei de lucru are loc o scădere treptată a consumului de adeziv.

Prin urmare cantitatea de adeziv trebuie monitorizată și verificată atent la orice variație semnificativă a vitezei. Deoarece trebuie urmărită valoarea de 2 g/m<sup>2</sup> care este optimul pentru o reticulare completă și obținerea unor proprietăți optice corespunzătoare cât și a unei eficiențe economice. Pentru ușurarea setării parametrilor în producție am stabilit grafice pentru diverse sisteme de adezivi, grafice care să prezinte evoluția cantității de adeziv funcție de viteza de lucru a laminorului. Fiecare grafic pe care l-am stabilit este unic pentru fiecare sistem de adezivi folosiți în laminare, astfel este foarte ușor pentru orice operator al laminorului să cunoască setarea parametrilor optimi ai mașinii pentru a obține un anumit consum de adeziv. Reprezentarea din anexa 15 arată că timpul de reticulare al adezivului este influențat direct de variațiile temperaturii din hala de producție în care este poziționat laminorul. Pe timp de iarnă dacă nu se intervine cu încălzire suficientă în hale, temperatura poate atinge valori foarte scăzute (10-13°C) ceea ce conduce la scăderea timpului de întărire al adezivului și implicit la o încetinire a tuturor proceselor.

Contribuții personale în scopul obținerii unei bune reticulari pe timp de iarnă a fost redimensionarea secției de laminare pentru o încălzire mai utilă și rapidă a acesteia. În cazul în care o societate ar dori să primească informații referitoare la timpii pierduți din cauza temperaturilor scăzute din hală, ar constata că, fără o dimensionare și un sistem de încălzire bine puse la punct, se poate întârzia procesul de producție până 15-20 ore.



## 5.4. Determinări prin spectroscopie IR în cazul retenției solventului și al întârzietorului folosit la tipărirea foliei și al variației rației de mixare.

### 5.4.1. Cazul retenției solventului și al întârzietorului folosit la tipărirea foliei.

Tabelul 5.8. Solvenții remanenți

Formula chimică	denumire
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	alcool etilic
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	butanol
CH <sub>3</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	metoxipropanol (intarziator)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	etoxipropanol (intarziator)
CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> (OH)-CH <sub>3</sub>	izopropanol

Alcoolii primari cum ar fi alcoolul etilic și alcoolul butilic, acționează ca și "închizători ai lanțurilor polimerice", în procesul de poliadiție. Acest lucru cauzează un inconvenient în realizarea structurii moleculare a adezivului, datorită faptului că între lanțurile moleculare de polialcoolii se intercalează alcoolii cu mai puține grupări -OH (hidroxilice) precum și cu masă moleculară mai mică. Prin urmare rezultă o masă moleculară mai mică a adezivului format și o densitate mai mică a legăturilor "punte" dintre izocianat și polialcool.

În concluzie adezivul va fi mai moale și mai lipicios, și nu se va întări complet. Folia laminată se va putea dezlipi foarte ușor chiar după 7-14 zile de la laminare, cele două folii putându-se separa foarte ușor.

Valoarea concentrației de solvent reactive reținut în stratul de cerneală trebuie să fie mai mică de 5 mg/m<sup>2</sup>.

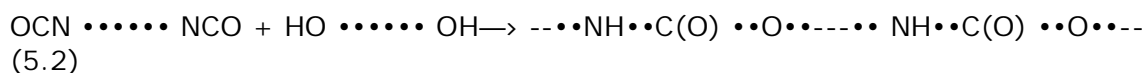
Întârzietorii care sunt în general glicomonoeteri, sunt folosiți în componența cernelurilor flexografice pentru a preveni uscarea prea rapidă a acestuia în procesul de tipărire. Întârzietorii manifestă același efect asupra legăturilor dintre polialcool și izocianat ca și în cazul alcoolilor primari, însă acești întârzietori odată reținuți în adeziv peste valoarea de 5mg/m<sup>2</sup> nu vor mai permite evaporarea solventului iar cerneală se va dizolva și culorile tiparului se vor amesteca, acest fenomen apare la 7-10 zile după procesul de laminare.

Bineînțeles că apar și impedimente în realizarea legăturilor din adeziv și datorită structurii chimice a întârzietorului care împiedică și mai mult decât un alcool primar formarea punților de legătură.

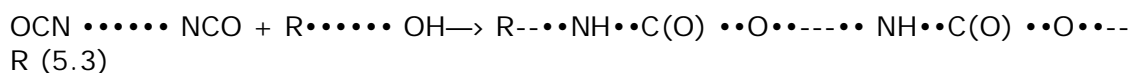
De reținut este faptul că odată reținut întârzietorul în structura adezivului peste nivelul de 5 mg/m<sup>2</sup> cauzează probleme de lipire care sunt iremediabile [90].

De aceea în procesul anterior laminării trebuie respectate specificațiile tehnice și rețetele tehnologice de folosire și preparare a cernelurilor flexografice deoarece o cantitate prea mică de întârzietor cauzează o uscarea prea rapidă a solventului și implicit o alterare a calității tipăriturii, iar o cantitate mare de întârzietor cauzează o retenție a acestuia cât și a solventului în structura cernelurilor flexografice.

Lanț normal rezultat prin poliadiție



Terminația lanțului cauzat de un alcool primar



Diferențele dintre rațiile de mixare a ale polialcoolului și al izocianatului au fost determinate și printr-un test IR, în spectrograma din anexa 21 se pot observa deviațiile de la o reticulare normală în cazul în care alcoolii reținuți în adeziv au o influență asupra acestuia. Testarea spectrofotometrica IR se face după ce folia de probă a fost păstrată timp de 14 zile la minim 20°C. În anexa 21 se constată abaterile rației de mixare de la normal, în stratul de adeziv de laminare se regăsesc componente hidroxilice nereacționate ale polialcoolului. Iar izocianatul se observă că a reacționat cu alcoolii primari reținuți în adeziv, picul de la 1512, 97 cm<sup>-1</sup> indică excesul de hidroxil, provenit de la polialcoolul nereacționat.

#### 5.4.2. Cazul variației rației de mixare

O variație a rației de mixare înseamnă un surplus al unei componente a sistemului de adezivi de laminare. Surplusul de polialcool poate determina ca stratul de adeziv să fie moale și lipicios și cele două folii lipite se pot separa ușor chiar la 14 zile de la laminare. În cele mai multe cazuri componenta hidroxilică poate exista în cantitate mai mare în anumite părți ale peliculei, provocând efectul „tunneling”, adică mici tunele de aer unde straturile de folii se dezlipesc. Componenta cu conținut de izocianat determina o reticulare rapida a adezivului dar și o migrare foarte mare a izocianatilor.

În spectrogramă, anexa 22, avem reprezentată cu albastru linia pentru cazul în care sunt determinate grupări hidroxilice adică un exces de polioli și cu roșu linia în cazul unei mixari optime. Se poate observa cu ușurință zona de „tunneling”, adică unde adezivul nu lipește și în film apar tunele de aer, rezultând o zonă fără lipire.

## Capitolul 6. CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII, PERSPECTIVE ALE CERCETĂRII

### 6.1. Concluzii privind cercetările teoretice și experimentale, punctele critice în migrarea aminelor aromatice.

Dovada prezenței aminelor aromatice în ambalajele alimentare poate fi făcută prin analize asupra conținutului pachetelor făcute din folia laminată, după o extracție făcută cu o soluție de simulant alimentar, de acid acetic 3 %.

Se folosește metoda de testare cu spectrofotometru, destinată să indice concentrația aminelor aromatice. Dacă adezivul nu a permis ca reticularea să aibă loc complet atunci sunt oligomeri și monomeri de izocianat care pot migra prin film în conținutul pachetului, în prezența umidității formează amine aromatice.

Chiar dacă rezultatul analizei nu este sub limita de detecție de 0,01 mg/l trebuie ținut cont de faptul că acesta poate fi modificat de diferite condiții sau factori de mediu.

Adezivul se întărește mai repede la temperaturi mari și prin urmare va lua mai puțin timp pentru reticulare vara decât în perioada de iarnă.

Stocarea produsului laminat la temperaturi mai ridicate în spațiul de depozitare va ajuta la o mai bună reticulare a acestuia.

Temperatura de procesare a adezivului trebuie să fie cea specificată în fișele tehnice de securitate, dacă nu se respectă aceste temperaturi, rația de mixare poate să difere după cum s-a observat în testarea IR de la cap.5.4., având vâscozități diferite, adezivii sunt dozați în cantități diferite, cap. 5.1. Temperatura de aplicare a adezivului cauzează o diferență a dozării acestuia, la temperaturi mari crește și cantitatea de adeziv depusă, concluzie observată în cap.5.2., unde s-au folosit proprietăți constante ale adezivilor și temperaturi diferite.

O vâscozitate mare, de 3000- 4000 MPa\*s, cap. 5.1. semnifică și un conținut ridicat de substanțe active ale adezivului de laminare, prin urmare rezultă că reticularea adezivului va fi rapidă, dar și cantitatea de migranți va fi mai mare în primele zile de la laminare. Pe de o parte adezivii cu vâscozități mari nu au un timp de oală mare și nu pot fi păstrați mai mult de 30- 60 min între cilindrii de aplicare deoarece aceștia se întăresc.

Umiditatea absorbită prin suprafața filmului, în interiorul filmului sau prezența solventului de la tipografie în adezivul de laminare pot influența rezultatul lipirii.

Umiditatea atmosferică prezentă în momentul laminării efective va afecta evident modul de reticulare, unei role depozitate într-un spațiu cu o umiditate de peste 70 % timpul în care se detectează amine aromatice va fi mult mai scurt decât în cazul în care vom avea o umiditate relativă de 30- 40 %.

Cu cât este mai mare cantitatea de adeziv, cu atât va dura mai mult timpul de reticulare durează mai mult și prin urmare va dura mai mult până nu va exista migrare.

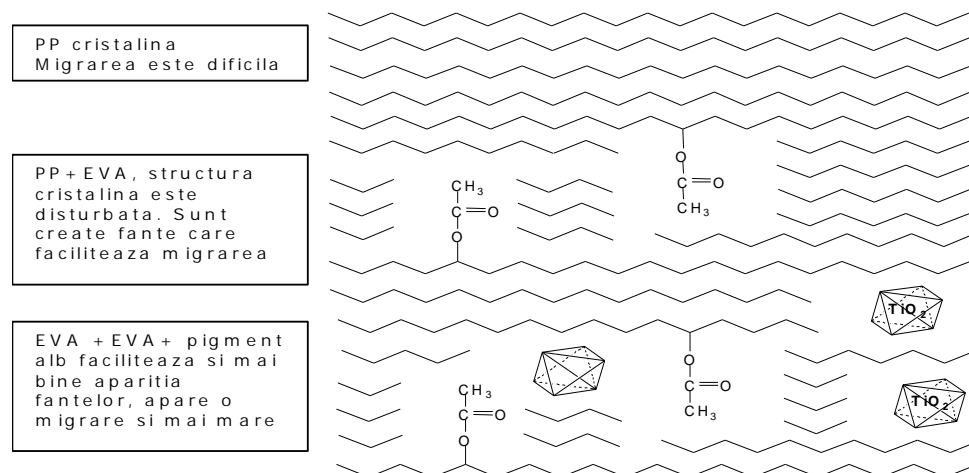
Dacă adezivul nu este mixat corect iar componenta cu izocianat este în exces, atunci va rezulta un exces de amine aromatice, și durata timpului în care migrarea să fie sub nivelul normal va depăși chiar 20 de zile. Rația de mixare poate fi diferită în cazul în care temperaturile adezivilor nu sunt egale, în cazul în care sunt setate eronat valorile rației de mixare, sau în cazul când o duză este înfundată.

Trebuie avută multă grijă la dozarea întăritorului (poliol) și a rășinii (cu conținut izocianat), unitatea de dozare trebuie verificată ca dozarea efectivă să fie corespunzătoare. Un exces al polioliului va cauza lipsa totală de reticulare, folia delaminându-se.

Grosimea filmului va afecta cantitățile de amină aromatică care pot migra prin film în interiorul pachetului.

Cu cât este mai cristalină structura filmului, cu atât penetrează mai greu prin structura sa diversii migranți.

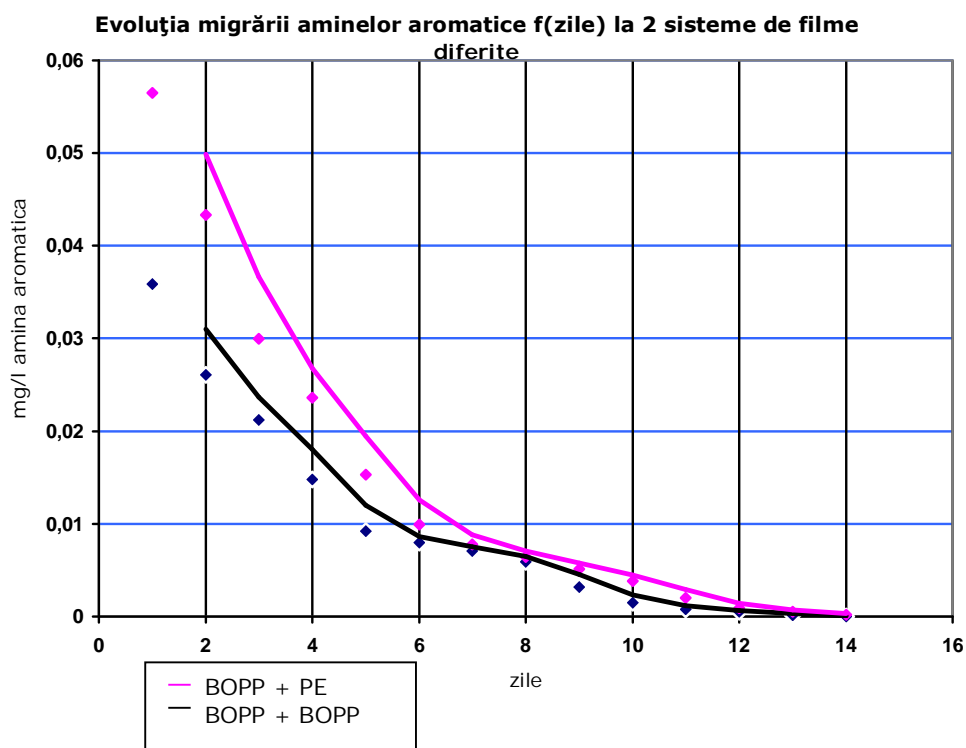
Aditivi cum ar fi  $TiO_2$  sau componente ca și co monomeri cum ar fi acetatul de vinil pot influența cristalinitatea filmului și permit componentelor adezivului să treacă prin film mult mai ușor.



**Fig.6.1.** Influența unor componente ale filmului asupra migrării

La anumite combinații de film, durează mai mult timp pentru ca migrarea să aibă loc, și acest fapt se datorează permeabilității filmului, anumite componente cum ar fii aditivii, coloranții, crează breșe in structura filmului, facilitând migrarea.

Dacă se folosesc folii laminate cu substraturi diferite, apar diferențe între diverse proprietăți ale materialelor, cum ar fi: elasticitate, rezistență la rupere, flexibilitate, permeabilitate față de vapori, apă și gaze, dar și diferențe în ceea ce privește migrarea. Depinzând de aplicația la care este folosit materialul, suntem nevoiți să analizăm migrarea și să respectăm timpii de stocare înainte de folosirea foliei la ambalare, graficele timpilor de reticulare diferă de la un tip de film la altul, în figura 6.2. avem comparativ graficul pentru film laminat BOPP cu BOPP și BOPP cu PE.



**Fig.6.2.** Evoluția migrării izocianatului în cazul filmelor BOPP+PE și BOPP+BOPP

Cazul concret din figura 6.2. prezintă curbele de migrarea pentru folie BOPP laminată cu BOPP și pentru BOPP laminat cu PE, se observă că folia PE, care este mai permisivă pentru vaporii de apă și gaze, are o barieră mai slabă împotriva migranților.

Sunt aditivi prezenți în structura filmului de exemplu antioxidanți bazați fenoli absorbânți de UV care pot da rezultate eronate la testul de migrare, deși nu există într-adevăr izocianati în film.

Este recomandat să se facă aceste teste pe folii neaditivate cu acest tip de aditivi care ar putea influența testul negativ.

Prezența aminelor aromatice în conținutul pachetelor este dependentă de mai mulți factori și prin urmare este imposibil să oferi o valoare absolută unui adeziv sau unei combinații de filme. Fiecare laminat trebuie testat în parte pentru a fi siguri că nu există migrare de amine aromatice.

Prin determinarea proprietăților fizico- chimice și analiza proprietăților organoleptice corespunzătoare, în conformitate cu tabelul 5.7., am concluzionat :

Componenta adezivului de laminare care conține izocianat, este întotdeauna de o nuanță galben- roșiatică la o vâscozitate și concentrație mai mare. La o concentrație mai mare și mirosul este puternic eteric și este recomandată folosirea

măștilor de protecție pentru a evita iritațiile și alergiile care pot fi provocate de acesta.

-Adezivii cu vâscozitate mică reticulează mult mai încet decât cei cu vâscozitate mare, deși cantitatea de migranți nu este atât de mare ca și în cazul opus.

-Adezivii cu o nuanță mai deschisă (galben pal) nu au un miros puternic și au un timp de oală mai lung, deci nu se întăresc pe mașină.

## 6.2. Contribuții personale:

- În cadrul acestei lucrări au fost aduse următoarele contribuții originale:
- Studiu documentar privind stadiul actual al cercetărilor întreprinse în domeniul fabricării ambalajelor din material plastic destinate ambalării produselor alimentare, a mașinii de laminat și a funcționării spectrofotometrului.
  - Studiu documentar privind analiza migrării componentelor pachetului după laminarea și tipărirea acestuia, a metodelor existente de determinare a migranților, prin consultarea unui număr de 119 de lucrări de specialitate atât pe plan intern, cât și internațional.
  - Dezvoltarea unei metode chimice de determinare a conținutului de amine aromatice din simulantul alimentar cu ajutorul spectrofotometrului.
  - Utilizarea metodei pentru determinarea conținutului de amine aromatice din simulant alimentar cu ajutorul spectrofotometrului Cary 50.
  - Determinarea aminelor aromatice în cazul migrării componentelor pachetelor compozite laminate cu sisteme de adezivi poliuretani bicomponenți.
  - Stabilirea unor corelații între determinările cantitative de adeziv de laminare și vâscozitatea adezivului.
  - Stabilirea unor corelații între determinările cantitative și temperaturile de lucru.
  - Realizarea unor cercetări experimentale privind determinarea diferențelor rației de mixare la laminare prin determinare IR și analiza retenției de solvenți și întârzieri de la tipărire tot prin aceeași metodă.
  - Verificarea precisă a tipurilor de amine aromatice prezente în simulantul alimentar prin metoda lichid cromatografică (2,4 TDA; 2,6 TDA; 2,2' MDA; 2,4' MDA; 4,4' MDA).
  - Elaborarea a două metode inovatoare de determinare a cantității de adeziv depus pe folia laminată, ambele foarte rapide și la fel de eficiente și precise.
  - În procesul de laminare se recomandă a se folosi o cantitate de adeziv care să se încadreze în intervalul 2- 2,5 g/m<sup>2</sup>, pentru a avea o cantitate de migranți scăzută și o lipire perfectă.
  - Adezivii de laminare ideali ar trebui să aiba rația de mixare 40 % întăritor (polialcool) și 100% rășină (izocianat) și temperaturile de aplicare între 40-45°C, și vâscozitatea sistemului 3000- 3500 MPa\*s.
  - La tipografie trebuie respectată temperatura din tunelul de uscare cerneluri de 50 °C, pentru a înlătura solvenții remanenți și întârziatorul din cerneală care ar urma să se regăsească în adezivul de laminare.
  - Determinarea caracteristicile fizico-chimice și proprietățile organoleptice la principalele sisteme de lipire a adezivilor de laminare prezenți pe piața de profil.
  - Elaborarea metodei standard de operare a laminorului.
  - Implementarea unei proceduri de stocare a filmelor laminate în cadrul depozitelor, în condiții de umiditate U=50 % și temperatură mai mare de 0 °C, mai mult de 5 zile pentru a evita ambalarea și implicit contactul filmului cu alimentul în perioada în care adezivul nu este bine reticulat și poate migra în aliment.
  - Realizarea unui stand de laborator și stabilirea corespunzătoare a sistemului de colectare date pentru determinările desfășurate.

-Prelucrarea, analiza și interpretarea rezultatelor obținute în urma cercetărilor realizate, contribuind astfel la aprofundarea cunoștințelor în domeniul studiat.

### **6.3. Direcții viitoare de cercetare**

Pentru viitor voi urmări:

-Continuarea cercetărilor privind procesul de operare pe mașina de laminat filme destinate ambalării produselor alimentare, al corelației parametrilor funcționali cu caracteristicile produsului laminat.

-Continuarea cercetărilor în dezvoltarea unei metode spectrofotometrice cât mai precise prin testarea cu alți simulanți alimentari și alte substanțe de identificare a concentrației aminelor aromatice.

-Testarea unor noi eșantioane de adezivi în vederea stabilirii performanței acestora din punct de vedere al cantității, puterii de lipire cât și a al migrării aminelor aromatice

-Dezvoltarea unei noi metode de determinare cantitativă a adezivilor de laminare și a cernelurilor flexografice.

-Elaborarea unor proceduri de lucru complexe pentru a evita introducerea pe piața a materialelor de ambalat ce pot fi periculoase sau daunatoare organismului uman.

-Determinarea impactului componentelor materialului de ambalare asupra organismului și asupra mediului.

-Determinarea altor migranți specifici polimerilor folosiți în industria alimentară

Impactul ambalajelor alimentare fabricate din metale cum ar fi cele din aluminiu și aliaje de aluminiu care intră în contact direct cu alimentul.

Migrarea poliizobutilenei din structura polietilenei liniare în aliment, în cazul foliei "stretch".

## BIBLIOGRAFIE

- [1] Avella M., J. J. De Vlieger, Errico M. E., Fischer S., Vacca P., and Volpe M. G., "Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications," *Food Chemistry*, vol. 93, no. 3, pp. 467–474, 2005.
- [2] Begley Timothy H., *Food Additives and Contaminants*, 1997, 14, 6-7
- [3] Berger K.R., Gainesville, F.L: Agricultural and Biological Engineering Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida. *A Brief History of Packaging*.
- [4] Brede Cato, Skjevraak Ingun, Herikstad Hallgeir, Næringsmiddeltilsynet for Midt-Rogaland, Forusbeen 3, N-4033 Stavanger, Norway, *Determination of primary aromatic amines in water food simulat using solid-phase analytical derivatization followed by gas chromatography coupled with mass spectrometry*, October 2002.
- [5] Brody A. *Nano and food packaging technologies converge*. *Food Tech* 60(3):92–4. 2006.
- [6] Brody A. *Packaging by the numbers*. *Food Tech* 62(2):89–91. 2008.
- [7] Brown H., Williams J. *Packaged product quality and shelf life*. In: Coles R, McDowell D, Kirwan MJ, editors. *Food packaging technology*. Oxford, U.K.: Blackwell Publishing Ltd. p 65–94. 2008.
- [8] Cooksey K. *Effectiveness of antimicrobial food packaging materials*. *Food Addit Contam* 22(10):980–7. 2005.
- [9] Calà P. and Sciuillo A., *Materiali Destinati al Contatto con gli Alimenti*, Chirotti, Pinerolo. Italy, 2006.
- [10] Castle A., *Chemical migration into food: an overview*. In: Barnes KA, Sinclair CR, Watson DH, editors. *Chemical migration and food contact materials*. Cambridge, U.K.: Woodhead Publishing Ltd. p 1–14. 2007.
- [11] Choudalakis G. and Gotsis A. D., "Permeability of polymer/clay nanocomposites: a review", *European Polymer Journal*, vol. 45, no. 4, pp. 967–984, 2009.
- [12] Cocca M., Lorenzo M. L. D., Malinconico M., and Frezza V., "Influence of crystal polymorphism on mechanical and barrier properties of poly(l-lactic acid)", *European Polymer Journal*, vol. 47, no. 5, pp. 1073–1080, 2011.
- [13] Doyle M.E. Nanotechnology: a brief literature review. *Food Research Institute Briefings* [Internet]. June 2006. Available from: [http://www.wisc.edu/fri/briefs/FRIBrief Nanotech Lit Rev.pdf](http://www.wisc.edu/fri/briefs/FRIBrief%20Nanotech%20Lit%20Rev.pdf). 2006.
- [14] Dario Dainellia, Nathalie Gontaridb, *Trends in Food Science & Technology*, 2008, 19 103- 112
- [15] Duncan, T. V. "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: barrier materials, antimicrobials and sensors", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 363, no. 1, pp. 1–24, 2011.
- [16] Exama A., Arul J., Lencki R. W., Lee L. Z. and Toupin C., "Suitability of plastic film for modified atmosphere packaging of fruit and vegetables", *Journal of Food Science*, vol. 58, no. 6, pp. 1365–1370, 1993.
- [17] Félix Juliana S., Isella Francesca, Bosetti Osvaldo, Nerín Cristina, *Anal Bioanal Chem*. 2012 Jul ;403 (10):2869-82 22526644, *Analytical tools for identification of non-intentionally added substances (NIAS) coming from polyurethane adhesives in multilayer packaging materials and their migration into food simulants*. 2012.



- [18] Gerlowski L. E., "Water transport through polymers: requirements and designs in food packaging", in American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, vol. 30, pp. 15–16, Dallas, Tex, USA, April 1989.
- [19] Galić J., Galić K., Kurtanjek M. and Ciković N., "Gas permeability and DSC characteristics of polymers used in food packaging", Polymer Testing, vol. 20, no. 1, pp. 49–57, 2000.
- [20] Grob K., et al. *Food contamination with organic materials in perspective: packaging materials as the largest and least controlled source? A view focusing on the European situation*. Crit Rev Food Sci Nutr 46(7):529–536. 2006.
- [21] Grob K., Pfenninger S., *Food Control*, 18, 201-210, 2007.
- [22] Galotto M. J., Ulloa P. A., Hernández D., Fernández-Martín F., Gavara R. and Guarda A., "Mechanical and thermal behaviour of flexible food packaging polymeric films materials under high pressure/temperature treatments", Packaging Technology and Science, vol. 21, no. 5, pp. 297–308, 2008.
- [23] Goff D., *Structure of ice cream*. Available from: <http://www.foodsci.uoguelph.ca/dairyedu/icstructure.html>. 2008, data accesării 10.08.2010.
- [24] Gärtner S., et al. *Analysis and migration of phthalates in infant food packed in recycled paperboard*. J Agric Food Chem 57(22):10675–10681. 2009.
- [25] Han Jung H., *Innovations in Food Packaging*, Academic Press, iulie 2005.
- [26] Han J.H., Seo G.H., Park I.M., Kim G.N., Lee D.S. 2006. *Physical and mechanical properties of pea starch edible films containing beeswax emulsions*. J Food Sci 71(5):E290–6. 2008.
- [27] Hanning I.B., et al. 2009. Foodborne Path Dis. *Salmonellosis outbreaks in the United States due to fresh produce: sources and potential intervention measures*. pp. 635–648. <http://dx.doi.org/10.1089/fpd.2008.0232>, data accesării 10.08.2010
- [28] Harrington R., *Kellogg Issues Massive Recalls Tainted Packaging Sparks Health Fears*. FoodProductionDaily.com (28 Jun 2010). Available: <http://www.foodproductiondaily.com/Quality-Safety/Kellogg-issues-massive-recall-as-tainted-packaging-sparks-health-fears>. 2012, data accesării 18.03.2013
- [29] Johansson F. and Leufvén A., "Food packaging polymer as barrier against aroma vapour and oxygen in fat or humid environments", in Food and Packaging Materials: Chemical Interactions, P. Ackermann, M. Tagerstand, and T. Ohesson, Eds., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1995
- [30] Joseph T., Morrison M., *Nanotechnology in agriculture and food*. A nanoforum report, May. Available from: <http://www.nanowerk.com/nanotechnology/reports/reportpdf/report61.pdf>. p 1–14.2006.
- [31] Jle Iu, Jing Xiao, *Biomedical and sciences*, 22, 204-108, 2009.
- [32] Janjarasskul Theeranun, Krochta John M. - Department of Food Science and Technology, University of California, Davis, California 95616-8686 *Edible Packaging Materials*, Annual Review of Food Science and Technology Vol. 1: 415-448 (Volume publication date April 2010). First published online as a Review in Advance on January 2, 2010.
- [33] Kofinas P., Cohen R. E. and Halasa A. F., "Gas permeability of polyethylene/poly (ethylene-propylene) semicrystalline diblock copolymers", Polymer, vol. 35, no. 6, pp. 1229–1235, 1994.

- [34] Kazimiera Cwiek-Ludwicka, Agnieszka Stelmach, Hanna Póltorak, *Rocz Panstw Zakl Hig.*; 57 (3):259-65 17193746 *Overall migration testing with alternative fatty food simulants*, 2006.
- [35] Kerry J.P., O'Grady M.N., Hogan S.A., *Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: a review*. *Meat Sci* 74:113–30. 2006.
- [36] Kotler P., Keller K., *Marketing management*. 12th ed. Upper Saddle River, N.J.: Pearson. 729 p. 2006. 0IntertechPira conference. 20–21 June 2007, Atlanta, Ga. . 2007.
- [37] Kljusurić J. G., "Changes in polymer foils used in food packaging tested by using differential scanning calorimetry", *Sādhanā*, vol. 38, no. 6, pp. 991–998. 2007
- [38] Kaleemullah S., College of Food Science and Technology Pulivendula – 516 390 *Food Packaging* <http://www.angrau.ac.in/media/9289/fden224.pdf> 2009 data accesării 16.04.2011
- [39] Kolado, W.; Balcerzak M., *The examination of migration of primary aromatic amines from laminated plastic food packaging materials into food simulants by spectrophotometric method*. *Acta Alimentaria* (Budapest) Vol. 38 No. 1 pp. 45-54, 2009.
- [40] Kanehashi S., Kusakabe A., Sato S. and Nagai K., "Analysis of permeability; solubility and diffusivity of carbon dioxide; oxygen; and nitrogen in crystalline and liquid crystalline polymers", *Journal of Membrane Science*, vol. 365, no. 1-2, pp. 40–51, 2010.
- [41] Kazimiera Cwiek-Ludwicka, Agnieszka Stelmach, Małgorzata Jurkiewicz, Małgorzata Mazańska, Hanna Póltorak, *Rocz Panstw Zakl Hig.* 62(4):371-5 *Studies on primary aromatic amines (PAAs) migration from multi-layer plastic food packaging by HPLC method*, 2011.
- [42] Lau Oi-Wah, Siu- Kay Wong, *Departement of Chemistry*, The Chinese University of Hong Kong, -<http://144.206.159.178/FT/553/12550/255721.pdf>, 2000.
- [43] Linssen J.P.H., van Willige R.W.G., Dekker M.. *Packaging-flavor interactions*. In: Ahvenainen, editor. *Novel food packaging techniques*. Cambridge, U.K.: Woodhead Publishing Ltd. p 144–71. 2003.
- [44] Lee D. S., Yam K. L., and Piergiovanni L., *Food Packaging Science and Technology*, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2008.
- [45] Lopez-Rubio A., Almenar E., Hernandez-Munoz P., Lagaron J.M., Catala R., Gavara R. 2004. *Overview of active polymer-based packaging technologies for food applications*. *Food Rev Int* 20(4):357–87, 2008
- [46] Lord J.B., *The food industry in the United States*. In: Brody AL, Lord J, editors. *Developing new food products for a changing market place*. 2nd ed. Boca Raton, Fla.: CRS Press. p 1–23. 2008.
- [47] Lunder S., *Kellogg's Cereal Recall: Health Risks from Packaging?* Washington, DC: Environmental Working Group. Available: <http://www.ewg.org/health-risks-from-packaging> 12 Jul 2010, data accesării 19.10.2010
- [48] Mi Y., Zhou S. and Stern S. A., "Representation of gas solubility in glassy polymers by a concentration-temperature superposition principle", *Macromolecules*, vol. 24, no. 9, pp. 2361–2367, 1991.

- [49] Mortensen S.K., Trier X.T., Foverskov A., Petersen J.H., Danish Institute for Food and Veterinary Research, Mørkhøj Bygade 19, DK-2860 Søborg, Denmark, *Journal of chromatography*. A 1091: 1-2 pg 40-50, 2005.
- [50] Mortensen Sarah Kelly, Thorsager Trier Xenia, Foverskov Annie Petersen, Jens Højslev, *Specific determination of 20 primary aromatic amines in aqueous food simulants by liquid chromatography–electrospray ionization-tandem mass spectrometry*, Danish Institute for Food and Veterinary Research (DFVF), Mørkhøj Bygade 19, DK-2860 Søborg, Denmark Received 7 January 2005; received in revised form 23 June 2005; accepted 6 July 2005
- [51] Mrkić S., Galić K., Ivanković M., Hamin S. and Ciković N., "Gas transport and thermal characterization of mono- and Di-polyethylene films used for food packaging", *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 99, no. 4, pp. 1590–1599, 2006.
- [52] Marsh K., Bugusu B., *Food packaging—roles, materials, and environmental issues*. *J Food Sci* 72(3):R39–R55. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x> 2007, data accesării 10.08.2009
- [53] Mossinger D., Hornung J, Lei S, De Feyter S, Hoger S., *Molecularly defined shapepersistent 2D oligomers: the covalent-template approach to molecular spoked wheels*. *Angewandte Chemie Int Ed*. 46:6802–6. 2007.
- [54] Mrkić S., Galić K. and Ivanković M., "Effect of temperature and mechanical stress on barrier properties of polymeric films used for food packaging", *Journal of Plastic Film and Sheeting*, vol. 23, no. 3, pp. 239–256, 2007.
- [55] M. R. de Moura, F. A. Aouada, Avena-Bustillos R. J., McHugh T. H., Krochta J. M. and Mattoso L. H. C., "Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles", *Journal of Food Engineering*, vol. 92, no. 4, pp. 448–453, 2009.
- [56] Muncke J., *Endocrine disrupting chemicals and other substances of concern in food contact materials: an updated review of exposure, effect and risk assessment*. *J Steroid Biochem Molec Biol* 127(1–2):118–127. 2011.
- [57] Muncke J., *Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: is packaging a relevant source?* *Sci Total Environ* 407(16):4549–4559. 2009.
- [58] Nachay K., *Analyzing nanotechnology*. *Food Tech* 61(1):34–6. 2007.
- [59] Pauly A. S., "Permeability and diffusion data", in *Polymer Handbook*, J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, Eds., John Wiley & Sons, New York, NY, USA, 4th edition, 1999.
- [60] Pursiainen O., Baumberg J, Winkler H, Viel B, Spahn P. Ruhl T., *Nanoparticle-tuned structural color from polymer opals*. *Optics Express* 15(15):9553–61. 2007.
- [61] Pederson G.A., et al. Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess. *Migration of epoxidized soybean oil (ESBO) and phthalates from twist closures into food and enforcement of the overall migration limit*. pp. 503–510. 2008.
- [62] Petersen J.H., Jensen L.K., Food Addit Contam: Part A: *Chem Anal Control Expo Risk Assess. Phthalates and food-contact materials: enforcing the 2008 European Union plastics legislation*. pp. 1608–1616. 2010.
- [63] Paseiro-Cerrato R., Rodríguez-Bernaldo de Quirós A., Raquel Sendón, Juana Bustos, Ruiz E., Cruz J. M., Paseiro-Losada P., *J Chromatogr A*. 2011 Oct 7;1218(40):7105-9 21868021 *Analytical method for the simultaneous determination of polyfunctional amines used as monomers in the manufacture of food packaging materials*. 2011.

- [64] Picard E., Espuche E. and Fulchiron R., "Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties", *Applied Clay Science*, vol. 53, no. 1, pp. 58–65, 2011.
- [65] Plog S., Schneider J., Walker M., Schulz A., and Stroth U., "Investigations of plasma polymerized SiO<sub>x</sub> barrier films for polymer food packaging", *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, supplement 2, pp. S165–S170, 2011.
- [66] Robertson G.L., *Food Packaging: Principles and Practice*, 2nd ed. Boca Raton, FL: CRC Press. 2005.
- [67] Rooney M.L., *Introduction to active food packaging technologies*. In: Han JH, editor. *Innovations in food packaging*. Oxford, U.K.: Elsevier Academic Press. p 63–79. 2005.
- [68] Ray S., Easteal A, Quek S.Y., Chen X.D., *The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging*. *Int J Food Eng* 2(4):1–11. 2006.
- [69] Robertson G.L., *Food Packaging Principles and Practice*, Taylor & Francis, CRC Press, 2006.
- [70] Robertson G.L., *Food packaging principles and practices*. 2nd ed. Boca Raton, Fla.: Taylor & Francis. 545 p. 2006.
- [71] Russo G. M., Simon G. P., and Incarnato L., "Correlation between rheological, mechanical, and barrier properties in new copolyamide-based nanocomposite films", *Macromolecules*, vol. 39, no. 11, pp. 3855–3864, 2006.
- [72] Risch S.J., *Food packaging history and innovations*. *J Agric Food Chem* 57(18):8089–8092. 2009.
- [73] Suppakul P., Miltz J., Sonneveld K., Bigger S.W., *Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its application*. *J Food Sci* 68(2):408–20. 2003.
- [74] Suppakul P., Miltz J., Sonneveld K., Bigger S.W., *Antimicrobial properties of basil and its possible application in food packaging*. *J Agric Food Chem* 51(11):3197–207. 2003.
- [75] Suhr K.I., Nielsen P.V., *Inhibition of fungal growth on wheat and rye bread by modified atmosphere packaging and active packaging using volatile mustard essential oil*. *J Food Sci*. 70(1):M37–44. 2005.
- [76] Sendon R. Garcia, Sanches Silva A., *Trends in Food Science & Technology*, 2006, 366
- [77] Stelmach Agnieszka, Cwiek-Ludwicka Kazimiera, *Rocz Panstw Zakl Hig.* 2006; 57 (4): 355-60 17713198, *Organoleptic analysis of food packaging*. 2006.
- [78] Sajilata M.G., Savitha K., Singhal R.S., Kanetkar V.R., *Scalping of flavors in packaged foods*. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 6: 17–35. 2007.
- [79] Sand C.K., *Understanding & executing sustainability initiatives & sustainable packaging programs*. West Chester, Pa.: Packaging Strategies Publication. 2007.
- [80] Stelmach Agnieszka, Cwiek-Ludwicka Kazimiera, *Rocz Panstw Zakl Hig.* 2007; 58 (4): 599-607 18578341 *Safety of food contact articles in RASFF system*. 2007.
- [81] Sand C.K., *Fruit and vegetable packaging research opportunities in the expanded and integrated value chain*. Presented at MSU School of Packaging. 2008.

- [82] Siracusa V., Rocculi P., Romani S. and Rosa M. D., "*Biodegradable polymers for food packaging: a review*", Trends in Food Science and Technology, vol. 19, no. 12, pp. 634–643, 2008.
- [83] Sendon R.; University of Santiago de Compostela, Department of Analytical Chemistry, *Nutrition and Bromatology*, Bustos, Juana; National Food Centre. Spanish Food Safety and Nutrition Agency, Monomers and Additives Section, Chemical Area; Sánchez, José; National Food Centre. Spanish Food Safety and Nutrition Agency, Monomers and Additives Section, Chemical Area; *Paseiro, Perfecto*; University of Santiago de Compostela, Department of Analytical Chemistry, Nutrition and Bromatology Cirugeda, M<sup>a</sup>; National Food Centre. Spanish Food Safety and Nutrition Agency, Monomers and Additives Section, Chemical Area; *Validation of a liquid chromatography-mass spectrometry method for the determination of primary aromatic amines migrating from cooking utensils, and its application to real samples*; 23-Jul-2009.
- [84] Stormer A., Franz R., *MIGRESIVES: a research project on migration from adhesives in food-packaging materials in support of European legislation and standardization*. Fraunhofer Institut Verfahrenstechnik und Verpackung, Gigggenhauserstr. 35, D-85354 Freising, Germany. 2009.
- [85] Silvestre C., Duraccio D. and Cimmino S., "*Food packaging based on polymer nanomaterials*", Progress in Polymer Science, vol. 36, no. 12, pp. 1766–1782, 2011.
- [86] Shotyk W., Krachler M., *Lead in bottled waters: contamination from glass and comparison with pristine groundwater*. Environ Sci Technol 41(10):3508–3513.
- [87] Siracusa V., International Journal of Polymer Science Volume, Article ID 302029, 11 pages doi:10.1155/2012/302029Review Article Food Packaging Permeability Behaviour: A Report 2012
- [88] Twede D., Selke S.E.M., *Cartons, crates and corrugated board: handbook of paper and wood packaging technology*. Lancaster, Pa.: DesTech Publications. 536 P. 2005.
- [89] Vergaud J.M., Roşca Iosif-Daniel, *Assessing Food Safety of Polymer Packaging*, Smithers Rapra Publishing, 2006.
- [90] Weiss J., Takhistov P., McClements J., *Functional materials in food nanotechnology*, J Food Sci 71(9):R107–16. 2006.
- [91] WoodWarner M., *What Wal-Mart wants, Wal-Mart gets for its shelves*. International Herald Tribune [Internet journal]. Available from: <http://www.ihrt.com/articles/2006/03/03/business/walmart.php>. March 3, 2006.
- [92] Wilson C., *Frontiers of intelligent and active packaging for fruits and vegetables*. Boca Raton, Fla.: CRC Press. 360 p. 2007.
- [93] Yam K.L., Takhistov P.T., Miltz J., *Intelligent packaging: concepts and applications*. J. Food Sci 70(1):R1–10.head Publishing Ltd. p 22–49. 2005.
- [94] Xianen Zhao, Yourui Suo, *Analysis of primary aromatic amines using precolumn derivatization by HPLC fluorescence detection and online MS identification*. Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences, Xining, PR China. 2007.
- [95] ASTM D1434: Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting.
- [96] *Bottle Bill Resource Guide* [website]. Culver City, CA: Container Recycling Institute. Available: <http://www.bottlebill.org/> 2011 data accesării 03.03.2012.
- [97] Danish Institute for Food and Veterinary Research (DFVF) Memorandum for the Danish Veterinary and Food Administration J. no. 2004-30-35-00043

- JHP/SKMM/GAP, Subject: *An acute case of primary aromatic amines migrating from cooking utensils*, October 12th 2004.
- [98] *Determination of temperature of plastics materials and articles during microwave heating and conventional oven heating*  
[http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_labs/eurl\\_food\\_c\\_m/migration-methods/om\\_microwave.pdf](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_labs/eurl_food_c_m/migration-methods/om_microwave.pdf) 2011, data accesării 05.03.2012
- [99] European Union Reference Laboratory for Food Contact Materials  
[http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_labs/eurl\\_food\\_c\\_m/technical-guidelines-2011](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_labs/eurl_food_c_m/technical-guidelines-2011) data accesării 17.03.2012
- [100] E.P.A. Basic Information about Food Waste [website]. Washington, DC: U.S. Environmental Protection Agency (updated 9 Apr 2012). Available: <http://www.epa.gov/osw/conserva/materials/organics/food/fd-basic.htm>, data accesării 20.07.2012.
- [101] FDA. Bisphenol A (BPA): Use in Food Contact Application [website]. Silver Spring, MD: U.S. Food and Drug Administration Available: <http://www.fda.gov/NewsEvents/PublicHealthFocus/ucm064437.htm> 30 Mar 2012, data accesării 20.03.2013
- [102] FDA. *Submissions on Post-Consumer Recycled (PCR) Plastics for Food-Contact Articles* [website]. Silver Spring, MD: U.S. Food and Drug Administration Available: <http://www.accessdata.fda.gov/scripts/fcn/fcnNavigation.cfm?rpt=recyListing&displayAll=true> 2 Mar 2012, data accesării 20.03.2013.
- [103] GPO. U.S. Code, Title 21, *Food and Drugs*. Chapter 9, Subchapter IV, §348 (h) 6. Washington, DC: U.S. Government Printing Office. Available: <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/USCODE-2010-title21/html/USCODE-2010-title21-chap9-subchapIV-sec348.htm> 2010, data accesării 18.03.2011.
- [104] Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration  
[http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_labs/eurl\\_food\\_c\\_m/migration-methods/om1\\_guide.pdf](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_labs/eurl_food_c_m/migration-methods/om1_guide.pdf) 2011, data accesării 25.04.2012.
- [105] H. M. C. D. Azeredo, "Nanocomposites for food packaging applications", *Food Research International*, vol. 42, no. 9, pp. 1240–1253, 2009.
- [106] NSTI, Nano Science and Technology Inst. Business wire: sharper image introduces fresher longer miraclefood containers. Available from: <http://www.nsti.org/press/PRshow.html?id=867>. 2006.
- [107] \*\*\* Method for the determination of overall migration into olive oil by total immersion  
[http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_labs/eurl\\_food\\_c\\_m/migration-methods/om2\\_oil\\_immersion.pdf](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_labs/eurl_food_c_m/migration-methods/om2_oil_immersion.pdf) 2011, data accesării 27.05.2012.
- [108] \*\*\*Method for the determination of overall migration into aqueous simulants by total immersion  
[http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_labs/eurl\\_food\\_c\\_m/migration-methods/om3\\_aq\\_immersion.pdf](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_labs/eurl_food_c_m/migration-methods/om3_aq_immersion.pdf) 2011, data accesării 27.05.2012.
- [109] \*\*\* Method for determination for overall migration into aqueous food simulant by cell [http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_labs/eurl\\_food\\_c\\_m/migration-methods/om5\\_aq\\_cell.pdf](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_labs/eurl_food_c_m/migration-methods/om5_aq_cell.pdf) 2011, data accesării 27.05.2012.
- [110] \*\*\* Methods for overall migration into aqueous food simulants by article filling [http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our\\_labs/eurl\\_food\\_c\\_m/migration-methods/om9\\_aq\\_filling.pdf](http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/our_labs/eurl_food_c_m/migration-methods/om9_aq_filling.pdf) 2011, data accesării 27.05.2012.
- [111] \*\*\* Packaged Facts. On the go eating and snacking: consumer mindsets, menu trends and product/packaging innovation. Available from: <http://www.packagedfacts.com/Go-Eating-Snacking-1077422/>.2005.

- [112] *[SPC] Sustainable Packaging Coalition*. What is sustainable packaging? Available from: [http://www.sustainablepackaging.org/about\\_sustainable\\_packaging.asp](http://www.sustainablepackaging.org/about_sustainable_packaging.asp).2007.
- [113]\*\*\*Technical guidelines on testing the migration of primary aromatic amines from polyamide kitchenware and for formaldehyde from melamine kitchenware  
[http://www3.vwa.nl/import/web/Technical\\_Guidelines\\_PAA\\_s\\_FA.pdf](http://www3.vwa.nl/import/web/Technical_Guidelines_PAA_s_FA.pdf) 1 st edition 2011, data accesării 20.09.2012
- [114] \*\*\*[http://foodsciencecertification.org/Knowledge-Center/Read-IFT-Publications/Science-Reports/Scientific-Status-Summaries/~media/Knowledge%20Center/Science%20Reports/Scientific%20Status%20Summaries/InnovFoodPkg\\_1008.pdf](http://foodsciencecertification.org/Knowledge-Center/Read-IFT-Publications/Science-Reports/Scientific-Status-Summaries/~media/Knowledge%20Center/Science%20Reports/Scientific%20Status%20Summaries/InnovFoodPkg_1008.pdf), data accesării 18.10.2012
- [115]\*\*\*[http://pure.au.dk/portal-asb-student/files/39310329/EFFECTS\\_OF\\_PACKAGE\\_DESIGN\\_ON\\_CONSUMER\\_EXPECTATIONS\\_OF\\_FOOD\\_PRODUCT\\_HEALTHINESS.pdf](http://pure.au.dk/portal-asb-student/files/39310329/EFFECTS_OF_PACKAGE_DESIGN_ON_CONSUMER_EXPECTATIONS_OF_FOOD_PRODUCT_HEALTHINESS.pdf), data accesării 20.10.2011
- [116] [http://www.ift.org/Knowledge-Center/Read-IFT-Publications/Science-Reports/ResearchSummits/~media/Knowledge%20Center/Science%20Reports/Research%20Summits/Packaging/Packaging\\_ActiveIntelligentPackaging\\_Brody.pdf](http://www.ift.org/Knowledge-Center/Read-IFT-Publications/Science-Reports/ResearchSummits/~media/Knowledge%20Center/Science%20Reports/Research%20Summits/Packaging/Packaging_ActiveIntelligentPackaging_Brody.pdf) 7-9 mai 2006, data accesării 29.09.2009.
- [117] [http://www.registrarcorp.com/fda-food/contact-substances/index.jsp?s\\_kwcid=TC|9247|food%20packing||S|b|7023277157](http://www.registrarcorp.com/fda-food/contact-substances/index.jsp?s_kwcid=TC|9247|food%20packing||S|b|7023277157), data accesării 07.10.2012
- [118] <http://www.ift.org/Knowledge-Center/Read-IFT-Publications/Science-Reports/Scientific-Status-Summaries/Editorial/Novel-Ideas-in-Food-Packaging.aspx> 2008, data accesării 23.10.2009
- [119][http://www.flexpackeurope.org/tl\\_files/FPE/downloads/FPE\\_guidelines\\_on\\_Use\\_of\\_Isocyanate\\_Based\\_Adhesive\\_Laminates.pdf](http://www.flexpackeurope.org/tl_files/FPE/downloads/FPE_guidelines_on_Use_of_Isocyanate_Based_Adhesive_Laminates.pdf) 11 May 2009, data accesării 04.08.2010.

### **Legislație în domeniul ambalării alimentelor**

- [120] Regulament (UE) nr.10/2011 din 14.01.2011, privind materialele și obiectele din material plastic destinate să vină în contact cu produsele alimentare.
- [121] Hotărârea nr.546 din 6 iunie 2007 privind modificarea și completarea Hotărârii Guvernului nr. 1197/2002 pentru aprobarea Normelor privind materialele și obiectele care vin în contact cu alimentele.
- [122] Ordinul 1126 din 13.09.2006 privind aprobarea procedurilor de emitere a certificatelor de sănătate pentru materialele și obiectele care vin în contact cu alimentele destinate exportului în state care nu sunt membre ale UE, a modelelor declarației de conformitate și certificatului de sănătate pentru materialele și obiectele care vin în contact cu alimentele destinate exportului în state care nu sunt membre UE.
- [123] Norme specifice din 17 iulie 2006 referitoare la cauciucul care vine în contact cu alimentul și la cernelurile și concentratele de culoare ce intră în componența materialelor și obiectelor care vin în contact cu alimentele.
- [124] Ordin nr.896 din 17 iulie 2006 privind aprobarea Normelor specifice referitoare la cauciucul care vine în contact cu alimentul și la cernelurile și concentratele de culoare ce intră în componența materialelor și obiectelor care vin în contact cu alimentele.

## **Lista de lucrări în domeniul temei de doctorat drd. ing. Dămăcuș Gabriel**

### Articole publicate în volumele unor manifestări științifice naționale, inclusiv cotate ISI sau indexate în baze de date internaționale.

[125] Gabriel Damacus, Anca Iancu, Dumitru Tucu, " *Study regarding the penetration of packagings compounds with lamination adhesives components*", Revista materiale plastice, volumul 51, nr.1/2014.

### Lucrări prezentate în cadrul pregătirii la Școala Doctorală

[126] Gabriel Damacus, " *Contribuții la elaborarea integrată a optimizării sistemelor de ambalare pentru produsele alimentare. Stadiul actual al sistemelor de ambalare în polipropilena tipărită și laminată, analiza critică, oportunități, riscuri*". Raport științific II, Programul de cercetare științifică în vederea elaborării tezei de doctorat: "Cercetări privind optimizarea sistemelor de ambalare pentru alimente, în cazul folosirii maselor plastice" UPT, Facultatea de mecanică. 2010.

[127] Gabriel Damacus, " *Contribuții la optimizarea sistemelor de ambalare a alimentelor în produse din mase plastice. Studiu asupra migrării izocianatilor în aliment*". Raport științific I, Programul de cercetare științifică în vederea elaborării tezei de doctorat: "Cercetări privind optimizarea sistemelor de ambalare pentru alimente, în cazul folosirii maselor plastice" UPT, Facultatea de mecanică. 2009.

### Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice (Proceedings) indexate BDI

[128] Anca Iancu, Gabriel Damacus, Tucu Dumitru, *Study of rheological properties of gluten- free flours with the chopin mixolab*, Integrated systems for agri-food production, SIPA 2011, November 10-12, Nyiregyhaza, Hungary, pag. 170-175, ISBN 978-615-5097-26-3.2011.

[129] Anca Iancu, Gabriel Damacus, Tucu Dumitru, *Antioxidant extracts of some wild fruits*. Integrated systems for agri-food production, SIPA 2009, November 12-14, Nyiregyhaza, Hungary, pag. 17-21, ISBN 978-963-9909-40-3.2009.

[130] Gabriel Damacus, Anca Iancu, Dumitru Tucu, *Study about chemical reactions between packaging material and food products by primary aromatic amine determination*, Integrated systems for agri-food production, SIPA 2009, November 12-14, Nyiregyhaza, Hungary, pag. 17-21, ISBN 978-963-9909-40-3.2009.

[131] Gabriel Damacus, Anca Iancu, Dumitru Tucu, *Optimization of lamination process. The penetration of food packagings by the lamination adhesives components*, Integrated systems for agri-food production, SIPA 2011, November 10-12, Nyiregyhaza, Hungary, pag. 170-175, ISBN 978-615-5097-26-3.2011.

### Lucrări științifice publicate în volumele unor manifestări științifice

[132] Iancu Anca, Dămăcuș Gabriel- Reologia făinurilor aglutenice, a XII- a Conferința Națională Multidisciplinară cu participare internațională, profesor Dorin Pavel, fondatorul hidroenergeticii românești, 08-09 iunie 2012, Sebeș, România, vol 21/2012, pag. 189-194, ISSN 2067-7138.



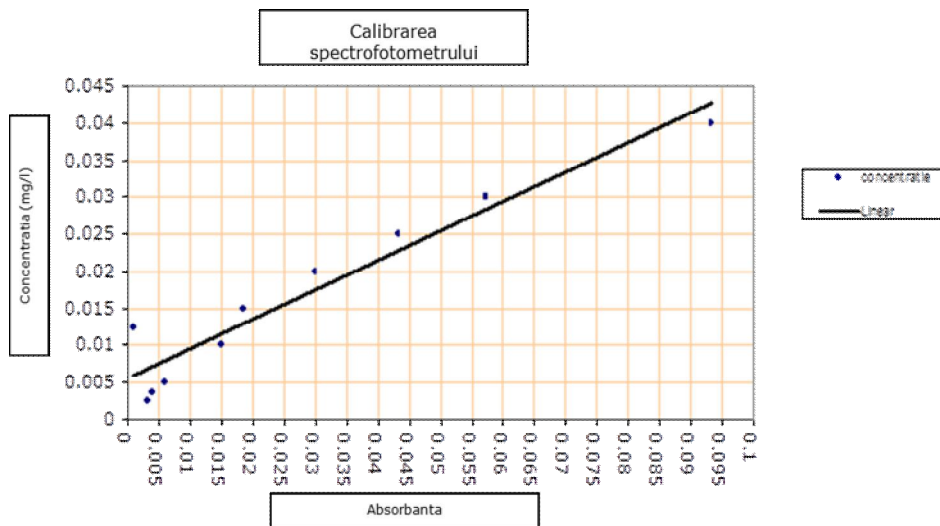
**Anexa 1.** Curba de calibrare spectrofotometru

**Calibration**

Collection time 28.10.2011 14:32:00

Standard	Concentration mg/l	F Readings
Std 1	0,00125	0,0001
Std 2	0,00250	0,0032
Std 3	0,00375	0,0041
Std 4	0,00500	0,0061
Std 5	0,01000	0,0149
Std 6	0,01500	0,0186
Std 7	0,02000	0,0299
Std 8	0,02500	0,0432
Std 9	0,03000	0,0572
Std 10	0,04000	0,0932

Calibration time 28.10.2011 14:53:05



**Anexa 2.** Concentrații în prima zi după laminare

## Concentration Analysis Report 1

Report time 07.10.2012 14:26:10  
 Method C:\Varian\Cary Winuv\curbe de etalonare\determinarea aminelor aromatice.MCN  
 Batch name C:\Varian\Cary Winuv\curbe de etalonare\texacote 5432 cu 5430 ziua 1.BCN  
 Application Concentration 3.00(303)  
 Operator Damacus Gabriel

### Instrument Settings

Instrument Cary 50  
 Instrument version no. 3,00  
 Wavelength (nm) 550,0  
 Ordinate Mode Abs  
 Ave Time (sec) 0,1000  
 Replicates 1  
 Standard/Sample averaging OFF  
 Method Weight 1,0000  
 Weight units g  
 Method Volume 1,000  
 Volume units ml  
 Factor = = (Method Wt \* Sample Vol)/(Sample Wt \* Method Vol)  
 Fit type Linear  
 Min R2 0,95000  
 Concentration units mg/l

Comments: Ziua 1 concentratiile au depasit limita de migrare 0,01 mg/l

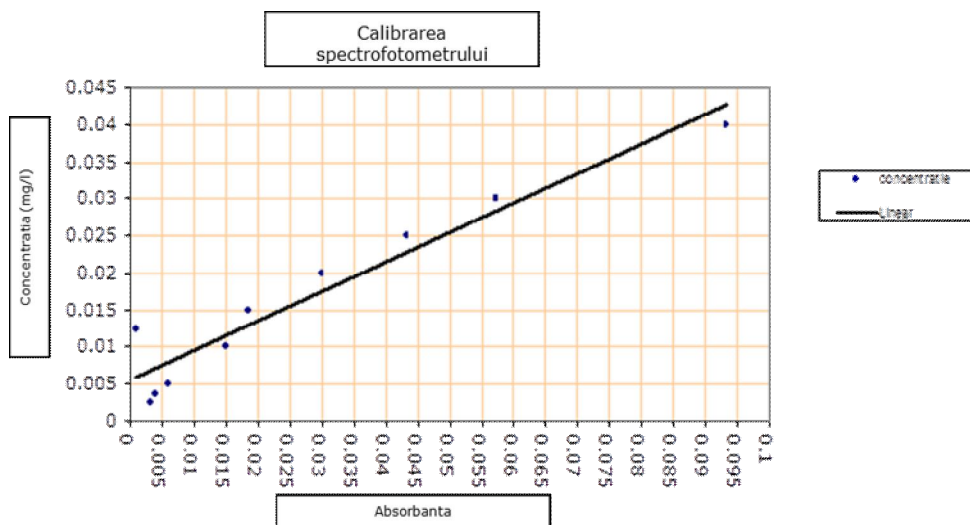
### Zero Report

Read	Abs	nm
Zero	(0,1048)	550,0

### Calibration

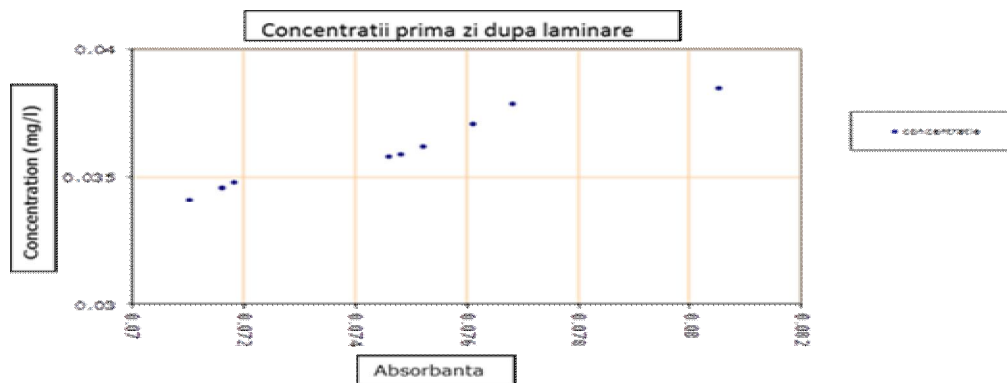
Collection time 28.10.2011 14:32:00

Standard	Concentration mg/l	F Readings
Std 1	0,00125	0,0001
Std 2	0,00250	0,0032
Std 3	0,00375	0,0041
Std 4	0,00500	0,0061
Std 5	0,01000	0,0149
Std 6	0,01500	0,0186
Std 7	0,02000	0,0299
Std 8	0,02500	0,0432
Std 9	0,03000	0,0572
Std 10	0,04000	0,0932
Calibration time		28.10.2011 14:53:05



### Analysis

Sample	Concentration mg/l	F	Weight g	Volume ml	Factor	Readings
proba 1	0,0385		1,0000	1,000	1,0000	0,0805
proba 2	0,0346		1,0000	1,000	1,0000	0,0716
proba 3	0,0348		1,0000	1,000	1,0000	0,0718
proba 4	0,0341		1,0000	1,000	1,0000	0,0710
proba 5	0,0346		1,0000	1,000	1,0000	0,0716
proba 6	0,0359		1,0000	1,000	1,0000	0,0748
proba 7	0,0358		1,0000	1,000	1,0000	0,0746
proba 8	0,0362		1,0000	1,000	1,0000	0,0752
proba 9	0,0371		1,0000	1,000	1,0000	0,0761
proba 10	0,0379		1,0000	1,000	1,0000	0,0768
concentration	0,0359					average



**Anexa 3. Concentrații a doua zi după laminare**

## Concentration Analysis Report 2

Report time 08.10.2012 13:52:50  
 Method C:\Varian\Cary Winuv\curbe de etalonare\determinarea aminelor aromatice.MCN  
 Batch name C:\Varian\Cary Winuv\curbe de etalonare\texacote 5432 cu 5430 ziua 2.BCN  
 Application Concentration 3.00(303)  
 Operator Damacus Gabriel

### Instrument Settings

Instrument Cary 50  
 Instrument version no. 3,00  
 Wavelength (nm) 550,0  
 Ordinate Mode Abs  
 Ave Time (sec) 0,1000  
 Replicates 1  
 Standard/Sample averaging OFF  
 Method Weight 1,0000  
 Weight units g  
 Method Volume 1,000  
 Volume units ml  
 Factor = = (Method Wt \* Sample Vol)/(Sample Wt \* Method Vol)  
 Fit type Linear  
 Min R2 0,95000  
 Concentration units mg/l

Comments:La doua zile dupa laminare concentratiile au scazut semnificativ dar inca nu sunt în limitele aprobate de lege adica sunt inca peste intervalul de 0,01 mg/l.

### Zero Report

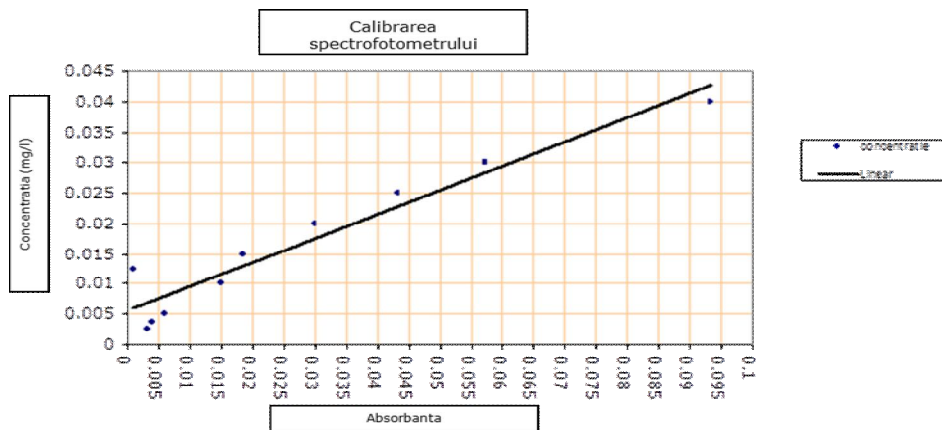
Read	Abs	nm
Zero	(0,1063)	550,0

### Calibration

Collection time 28.10.2011 14:32:00

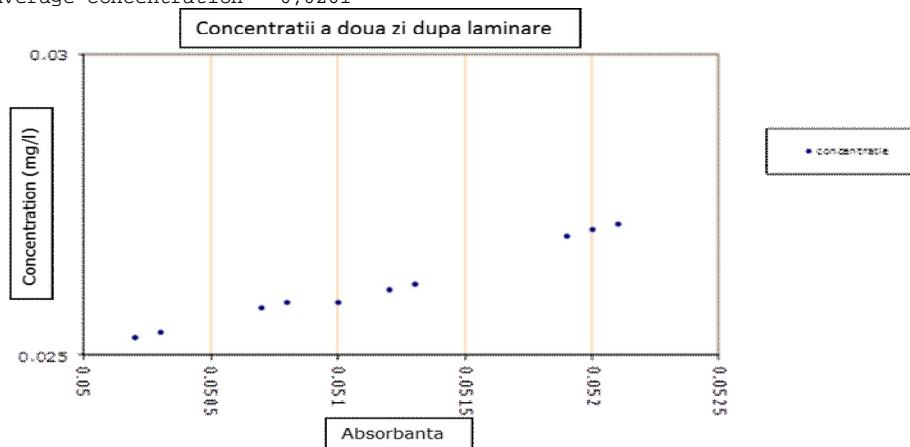
Standard	Concentration mg/l	F Readings
Std 1	0,00125	0,0001
Std 2	0,00250	0,0032
Std 3	0,00375	0,0041
Std 4	0,00500	0,0061
Std 5	0,01000	0,0149
Std 6	0,01500	0,0186
Std 7	0,02000	0,0299
Std 8	0,02500	0,0432
Std 9	0,03000	0,0572
Std 10	0,04000	0,0932

Calibration time 28.10.2011 14:53:05



### Analysis

Sample	Concentration mg/l	F	Weight g	Volume ml	Factor	Readings
proba 1	0,0258	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0507
proba 2	0,0262	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0513
proba 3	0,0259	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0508
proba 4	0,0270	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0519
proba 5	0,0261	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0512
proba 6	0,0272	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0521
proba 7	0,0259	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0510
proba 8	0,0253	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0502
proba 9	0,0254	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0503
proba 10	0,0271	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0520
Average concentration	0,0261					



**Anexa 4.** Concentrații a treia zi după laminare

## Concentration Analysis Report 3

Report time 09.10.2012 14:08:46  
 Method C:\Varian\Cary Winuv\curbe de etalonare\determinarea aminelor aromatice.MCN  
 Batch name C:\Varian\Cary Winuv\curbe de etalonare\texacote  
 5432 cu 5430 ziua 3.BCN  
 Application Concentration 3.00(303)  
 Operator Damacus Gabriel

### Instrument Settings

Instrument Cary 50  
 Instrument version no. 3,00  
 Wavelength (nm) 550,0  
 Ordinate Mode Abs  
 Ave Time (sec) 0,1000  
 Replicates 1  
 Standard/Sample averaging OFF  
 Method Weight 1,0000  
 Weight units g  
 Method Volume 1,000  
 Volume units ml  
 Factor =  $\frac{\text{Method Wt} * \text{Sample Vol}}{\text{Sample Wt} * \text{Method Vol}}$   
 Fit type Linear  
 Min R2 0,95000  
 Concentration units mg/l

Comments: în ziua a treia după laminare rezultatele au ajuns la valoarea medie 0,0212 mg/l.

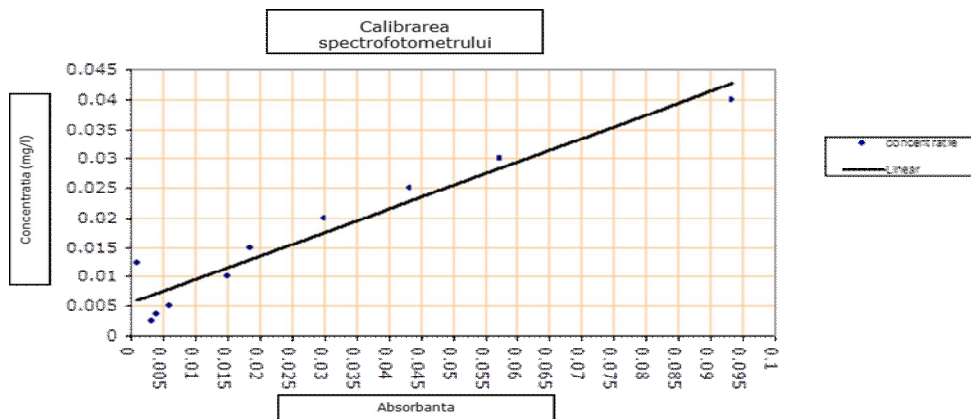
### Zero Report

Read	Abs	nm
Zero	(0,1059)	550,0

### Calibration

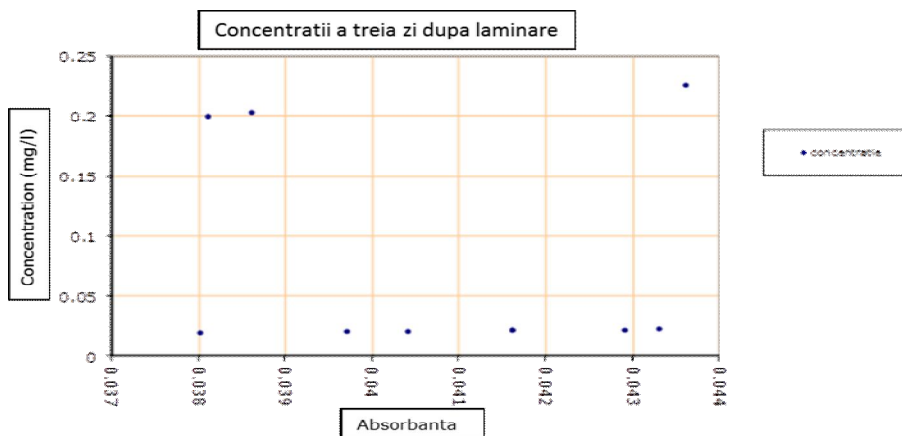
Collection time 28.10.2011 14:32:00

Standard	Concentration mg/l	F Readings
Std 1	0,00125	0,0001
Std 2	0,00250	0,0032
Std 3	0,00375	0,0041
Std 4	0,00500	0,0061
Std 5	0,01000	0,0149
Std 6	0,01500	0,0186
Std 7	0,02000	0,0299
Std 8	0,02500	0,0432
Std 9	0,03000	0,0572
Std 10	0,04000	0,0932
Calibration time		28.10.2011 14:53:05



### Analysis

Sample	Concentration mg/l	F	Weight g	Volume ml	Factor	Readings
proba 1	0,0224	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0433
proba 2	0,0208	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0397
proba 3	0,0211	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0404
proba 4	0,0199	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0380
proba 5	0,0220	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0429
proba 6	0,0215	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0416
proba 7	0,0215	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0416
proba 8	0,0200	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0381
proba 9	0,0204	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0386
proba 10	0,0226	1,0000	1,0000	1,000	1,0000	0,0436
average concentration	0,0212					



**Anexa 5. Concentrații a patra zi după laminare**

## Concentration Analysis Report 4

Report time 10.10.2012 13:09:22  
 Method C:\Varian\Cary Winuv\curbe de etalonare\determinarea aminelor aromatice.MCN  
 Batch name C:\Varian\Cary Winuv\curbe de etalonare\texacote 5432 cu 5430 ziua 4.BCN  
 Application Concentration 3.00(303)  
 Operator

### Instrument Settings

Instrument Cary 50  
 Instrument version no. 3,00  
 Wavelength (nm) 550,0  
 Ordinate Mode Abs  
 Ave Time (sec) 0,1000  
 Replicates 1  
 Standard/Sample averaging OFF  
 Method Weight 1,0000  
 Weight units g  
 Method Volume 1,000  
 Volume units ml  
 Factor = 
$$= \frac{\text{Method Wt} * \text{Sample Vol}}{\text{Sample Wt} * \text{Method Vol}}$$
  
 Fit type Linear  
 Min R2 0,95000  
 Concentration units mg/l

Comments: În ziua a patra după laminare concentrația aminelor aromatice este aproape de limita de migrare de 0,01 mg/l și anume la valoarea medie de 0,0148 mg/l.

### Zero Report

Read	Abs	nm
Zero	(0,1064)	550,0

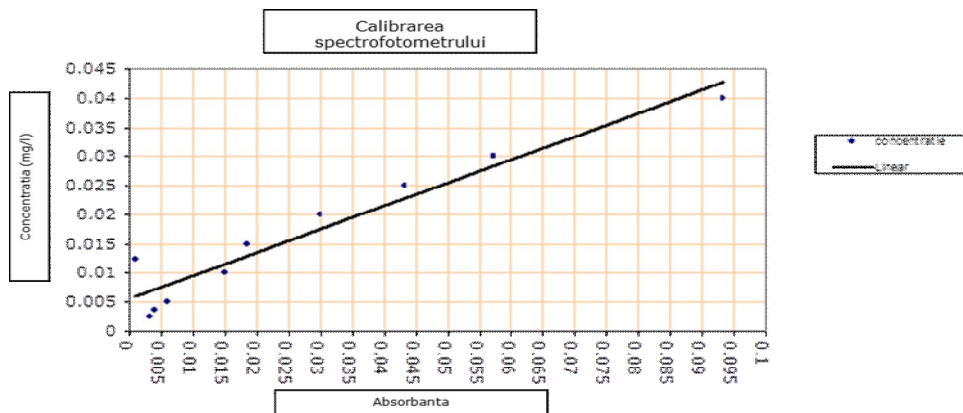
### Calibration

Collection time 28.10.2008 14:32:00

Standard	Concentration mg/l	F Readings
Std 1	0,00125	0,0001
Std 2	0,00250	0,0032
Std 3	0,00375	0,0041
Std 4	0,00500	0,0061
Std 5	0,01000	0,0149
Std 6	0,01500	0,0186
Std 7	0,02000	0,0299
Std 8	0,02500	0,0432
Std 9	0,03000	0,0572
Std 10	0,04000	0,0932

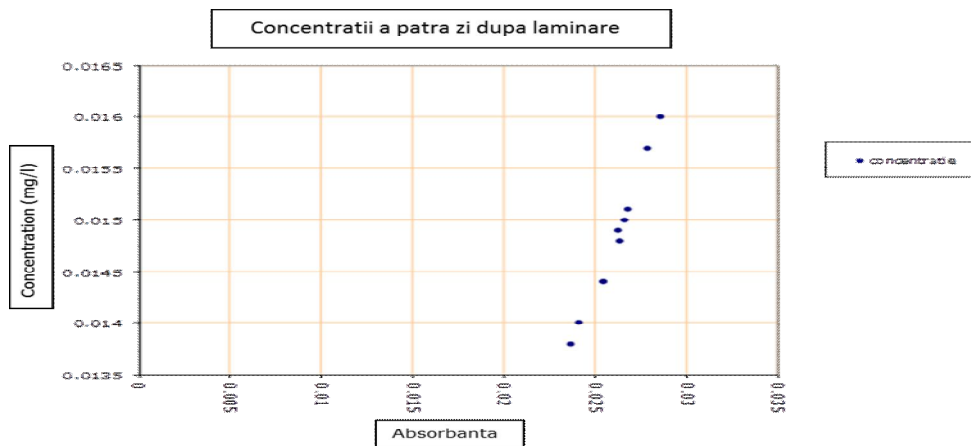
Calibration time 28.10.2011 14:53:05





### Analysis

Sample	Concentration mg/l	F	Weight g	Volume ml	Factor	Readings
proba 1	0,0151	1,0000	1,000	1,000	1,0000	0,0268
proba 2	0,0148	1,0000	1,000	1,000	1,0000	0,0264
proba 3	0,0144	1,0000	1,000	1,000	1,0000	0,0255
proba 4	0,0160	1,0000	1,000	1,000	1,0000	0,0286
proba 5	0,0149	1,0000	1,000	1,000	1,0000	0,0263
proba 6	0,0140	1,0000	1,000	1,000	1,0000	0,0241
proba 7	0,0157	1,0000	1,000	1,000	1,0000	0,0279
proba 8	0,0150	1,0000	1,000	1,000	1,0000	0,0266
proba 9	0,0138	1,0000	1,000	1,000	1,0000	0,0237
proba 10	0,0144	1,0000	1,000	1,000	1,0000	0,0255
Average concentration	0,0148					



**Anexa 6.** Concentrații a cincea zi după laminare

## Concentration Analysis Report 5

Report time 16.10.2012 12:10:12  
 Method C:\Varian\Cary Winuv\curbe de etalonare\determinarea aminelor aromatice.MCN  
 Batch name C:\Varian\Cary Winuv\curbe de etalonare\texacote 5432 cu 5430 ziua 10.BCN  
 Application Concentration 3.00(303)  
 Operator

### Instrument Settings

Instrument Cary 50  
 Instrument version no. 3,00  
 Wavelength (nm) 550,0  
 Ordinate Mode Abs  
 Ave Time (sec) 0,1000  
 Replicates 1  
 Standard/Sample averaging OFF  
 Method Weight 1,0000  
 Weight units g  
 Method Volume 1,000  
 Volume units ml  
 Factor =  $\text{Factor} = \frac{\text{Method Wt} * \text{Sample Vol}}{\text{Sample Wt} * \text{Method Vol}}$   
 Fit type Linear  
 Min R2 0,95000  
 Concentration units mg/l

Comments: În ziua 5 după laminare concentrațiile de amine aromatice au scăzut drastic, și nu mai prezintă un pericol pentru aliment, respectând limita de migrare de 0,01 mg/l

### Zero Report

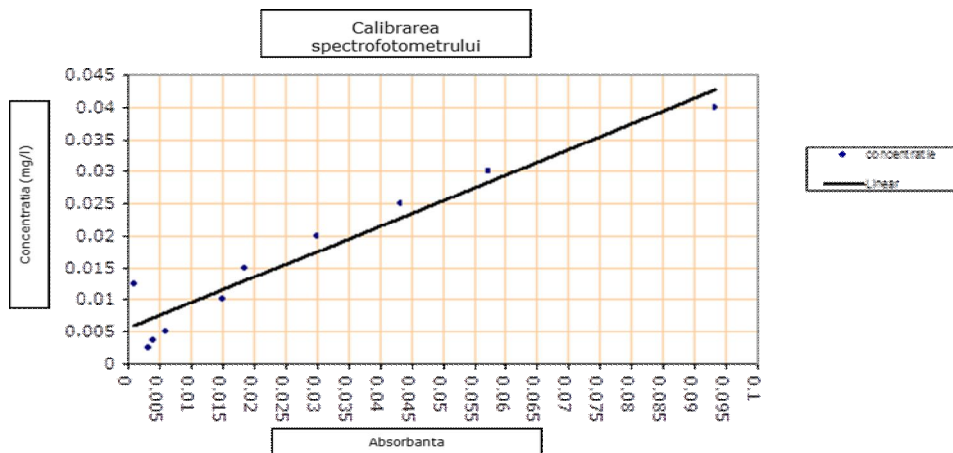
Read	Abs	nm
Zero	(0,1064)	550,0

### Calibration

Collection time 28.10.2011 14:32:00

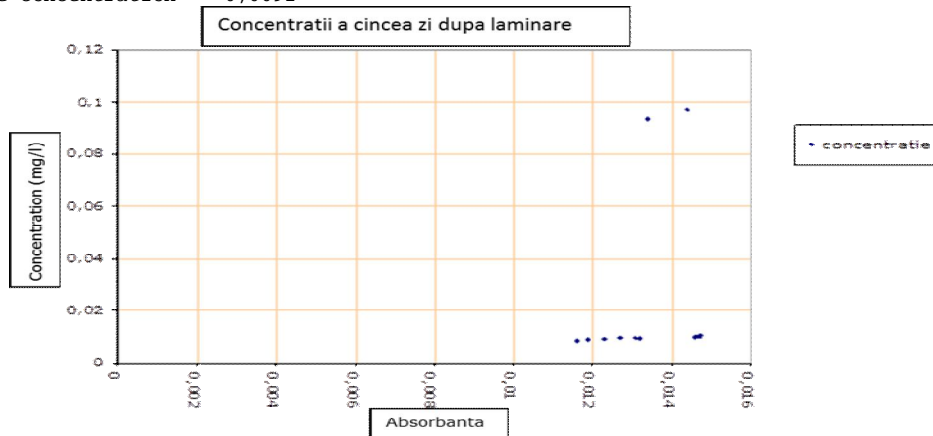
Standard	Concentration mg/l	F Readings
Std 1	0,00125	0,0001
Std 2	0,00250	0,0032
Std 3	0,00375	0,0041
Std 4	0,00500	0,0061
Std 5	0,01000	0,0149
Std 6	0,01500	0,0186
Std 7	0,02000	0,0299
Std 8	0,02500	0,0432
Std 9	0,03000	0,0572
Std 10	0,04000	0,0932

Calibration time 28.10.2011 14:53:05



### Analysis

Sample	Concentration mg/l	F	Weight g	Volume ml	Factor	Readings
proba 1	0,0091		1,0000	1,000	1,0000	0,0131
proba 2	0,0089		1,0000	1,000	1,0000	0,0123
proba 3	0,0087		1,0000	1,000	1,0000	0,0119
proba 4	0,0092		1,0000	1,000	1,0000	0,0132
proba 5	0,0093		1,0000	1,000	1,0000	0,0134
proba 6	0,0099		1,0000	1,000	1,0000	0,0147
proba 7	0,0085		1,0000	1,000	1,0000	0,0116
proba 8	0,0090		1,0000	1,000	1,0000	0,0127
proba 9	0,0098		1,0000	1,000	1,0000	0,0146
proba 10	0,0097		1,0000	1,000	1,0000	0,0144
Average concentration	0,0092					



**Anexa 7. Concentrații pentru 9 sisteme de laminare diferite**

## Concentration Analysis Report

```

Report time      18.02.2012 10:30:51
Method          C:\Varian\Cary Winuv\curbe de
                etalonare\3 adhezives 3 films.MCN
Batch name      C:\Varian\Cary Winuv\curbe de etalonare\
                3 adhezives 3 films ziua 5.BCN
Application     Concentration 3.00(303)
Operator        ing. Damacus Gabriel

Instrument Settings
Instrument       Cary 50
Instrument version no. 3,00
Wavelength (nm) 550,0
Ordinate Mode   Abs
Ave Time (sec)  0,1000
Replicates      1
Standard/Sample averaging OFF
Method Weight   1,0000
Weight units    mg
Method Volume   1,000
Volume units    l
Factor =        = (Method Wt * Sample Vol)/(Sample Wt * Method Vol)
Fit type        Linear
Min R2          0,95000
Concentration units mg/l
    
```

Comments: Testarea s-a executat la 5 zile dupa laminarea probelor.

Zero Report

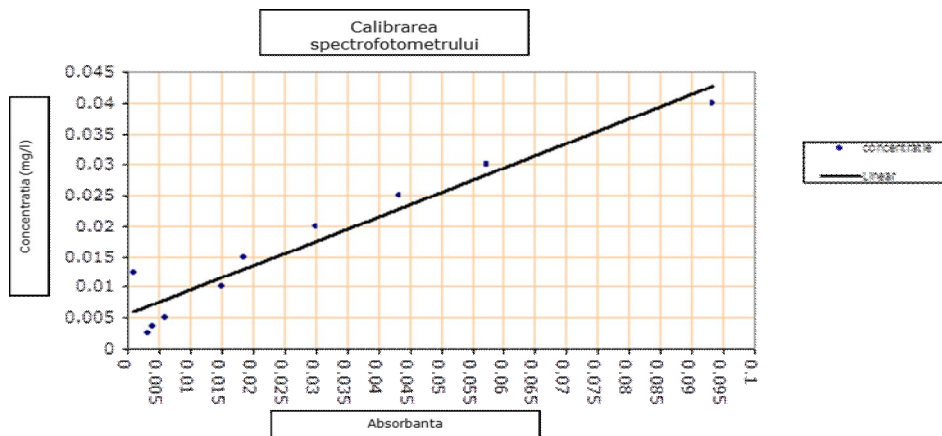
Read	Abs	nm
Zero	(0,1011)	550,0

Calibration

Collection time 28.10.2011 14:32:00

Standard	Concentration mg/l	Readings
Std 1	0,00125	0,0001
Std 2	0,00250	0,0032
Std 3	0,00375	0,0041
Std 4	0,00500	0,0061
Std 5	0,01000	0,0149
Std 6	0,01500	0,0186
Std 7	0,02000	0,0299
Std 8	0,02500	0,0432
Std 9	0,03000	0,0572
Std 10	0,04000	0,0932

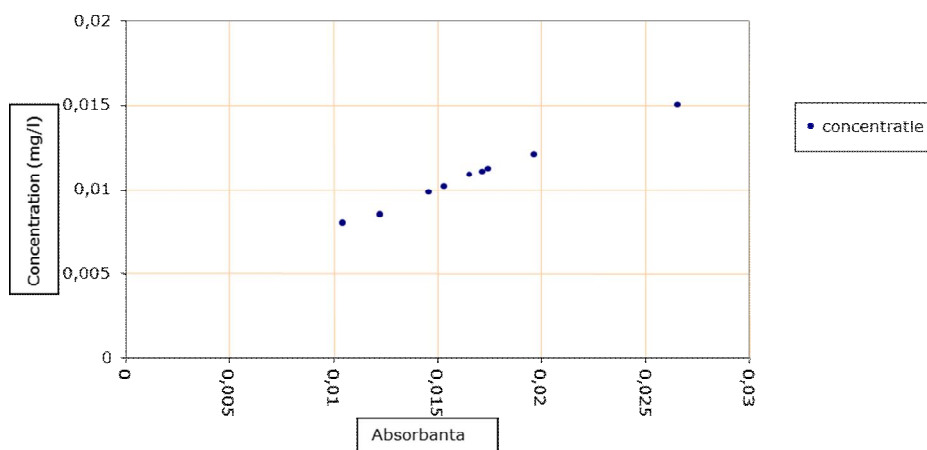
Calibration time 28.10.2011 12:53:05



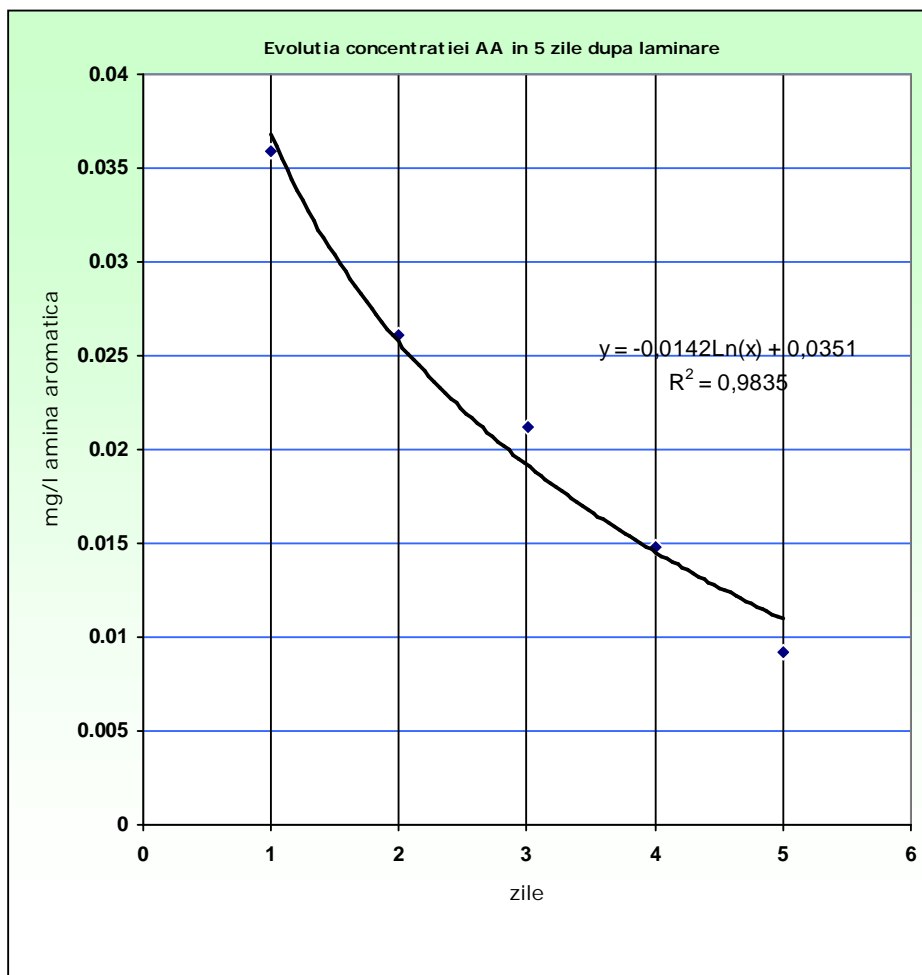
**Analysis**

Sample	Concentration mg/l	Weight mg	Volume l	Factor	Readings
A1F1 /1	0,0098	1,0000	1,000	1,0000	0,0146
A1F2 /2	0,0085	1,0000	1,000	1,0000	0,0123
A1F3 /3	0,0108	1,0000	1,000	1,0000	0,0166
A2F1 /4	0,0102	1,0000	1,000	1,0000	0,0154
A2F2 /5	0,0080	1,0000	1,000	1,0000	0,0105
A2F3 /6	0,0110	1,0000	1,000	1,0000	0,0172
A3F1 /7	0,0112	1,0000	1,000	1,0000	0,0175
A3F2 /8	0,0120	1,0000	1,000	1,0000	0,0197
A3F3 /9	0,0150	1,0000	1,000	1,0000	0,0266
Average concentration	0,0096				

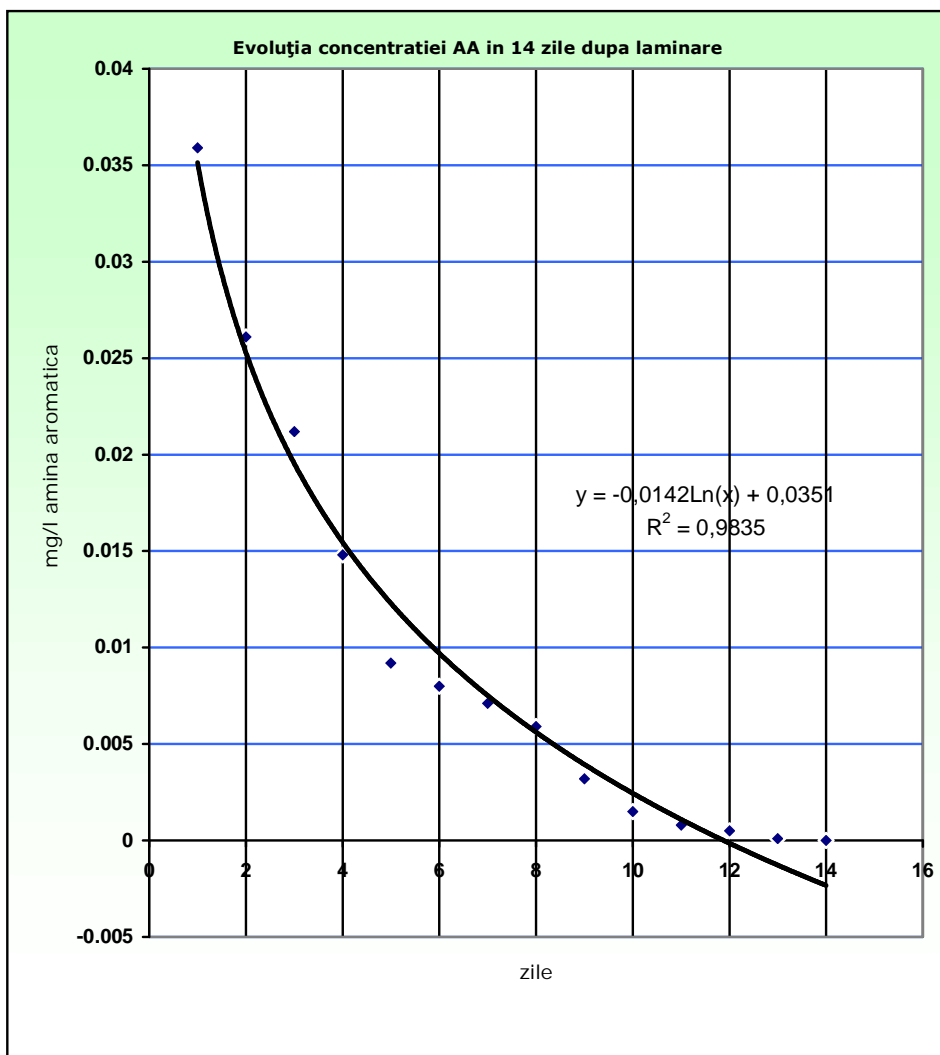
**Concentratii pentru 9 sisteme de laminare diferite**



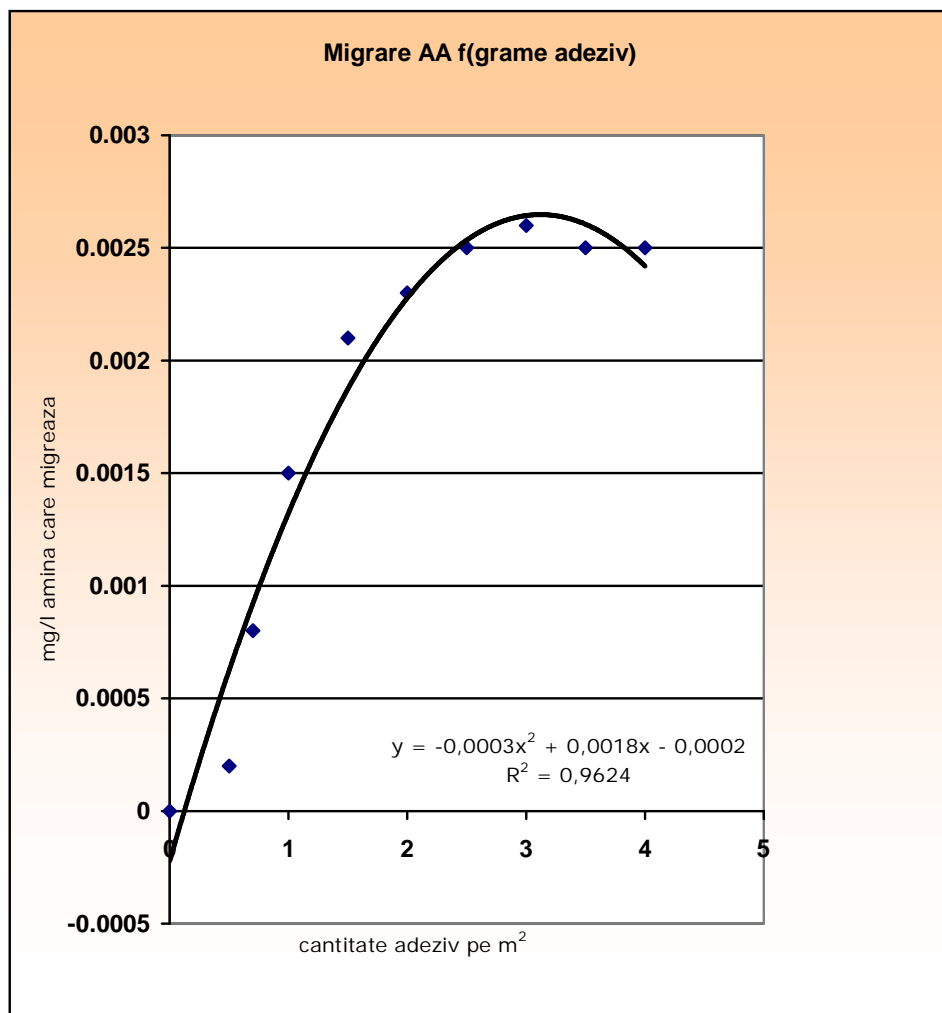
Anexa 8. Evolutia concentratiei AA in 5 zile dupa laminare



Anexa 9. Evoluția concentrației AA în 14 zile după laminare

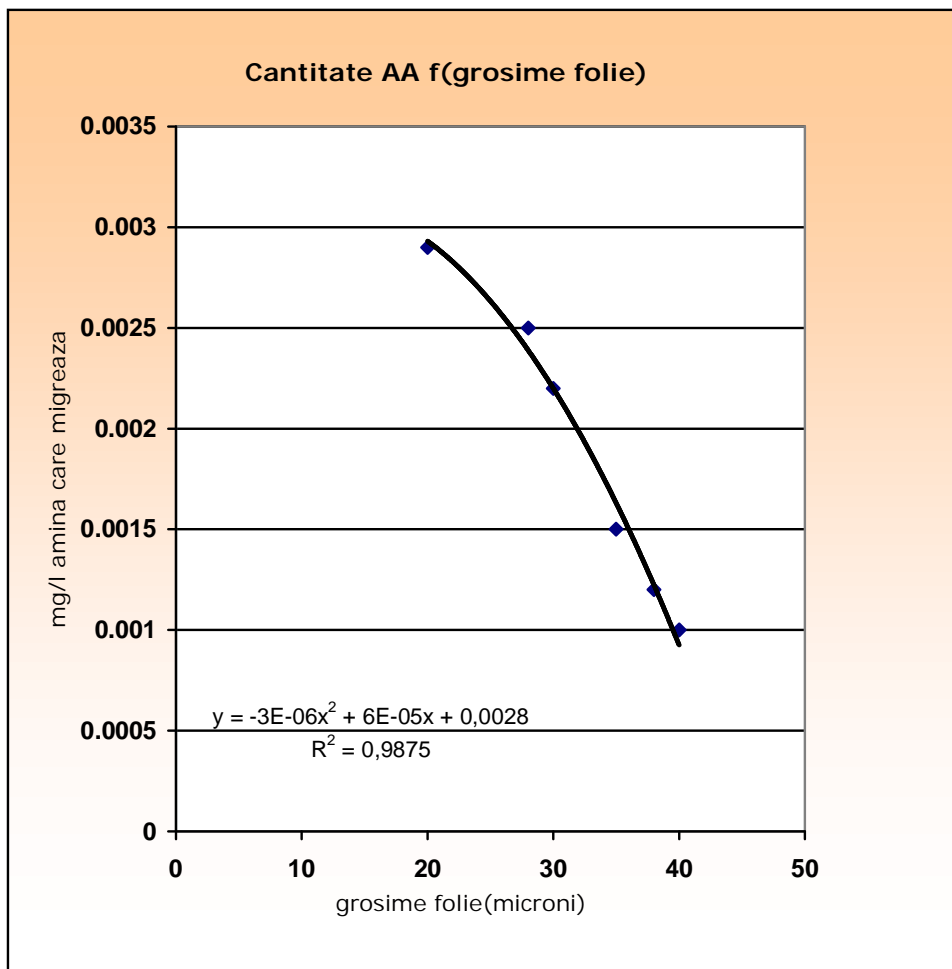


Anexa 10. Migrarea AA f(cantitate adeziv)

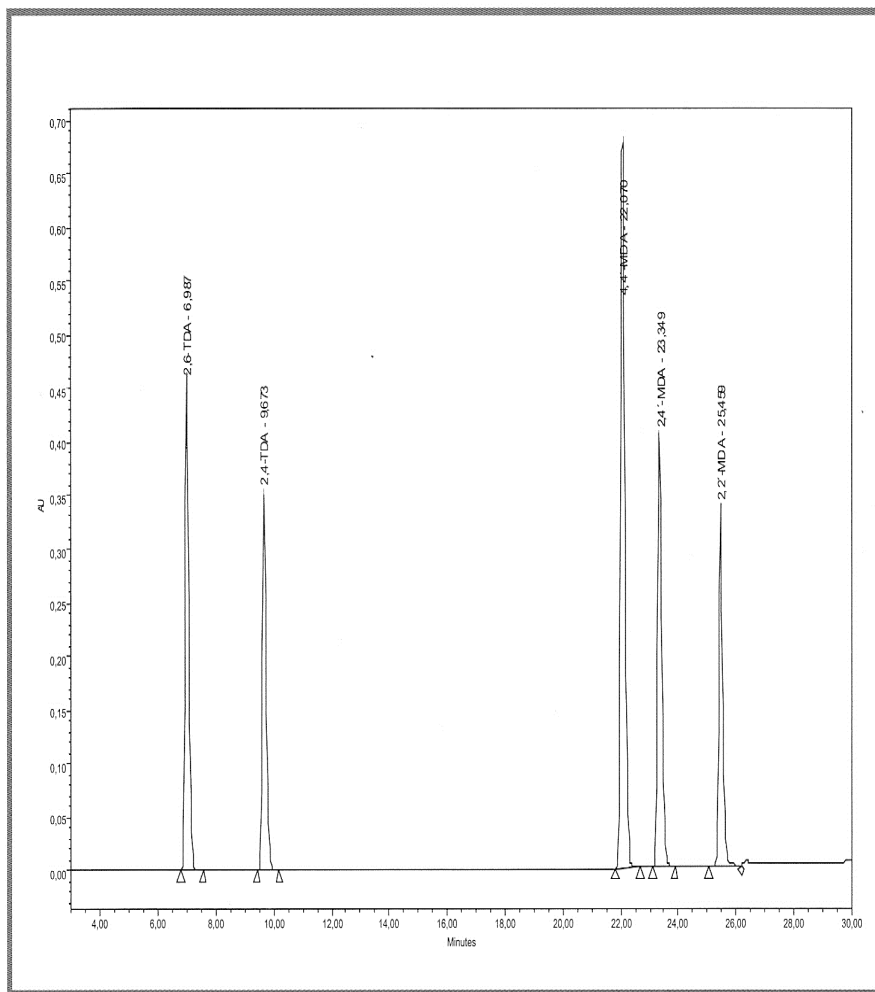




Anexa 11. Cantitate AA f(grosime folie)

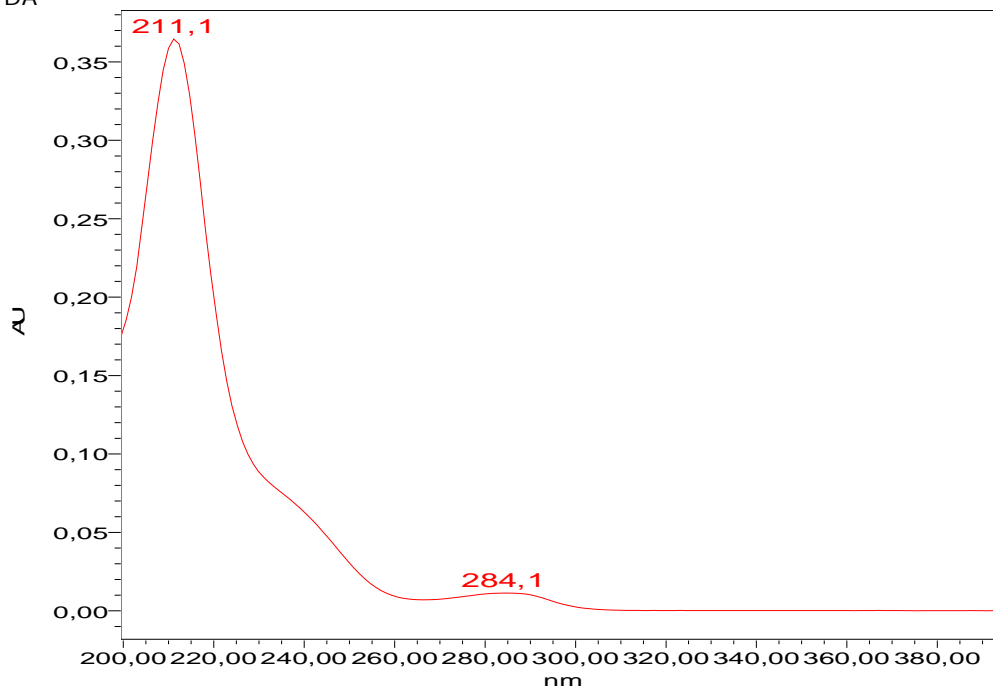


Anexa 12. Cromatograma unei soluții de calibrare

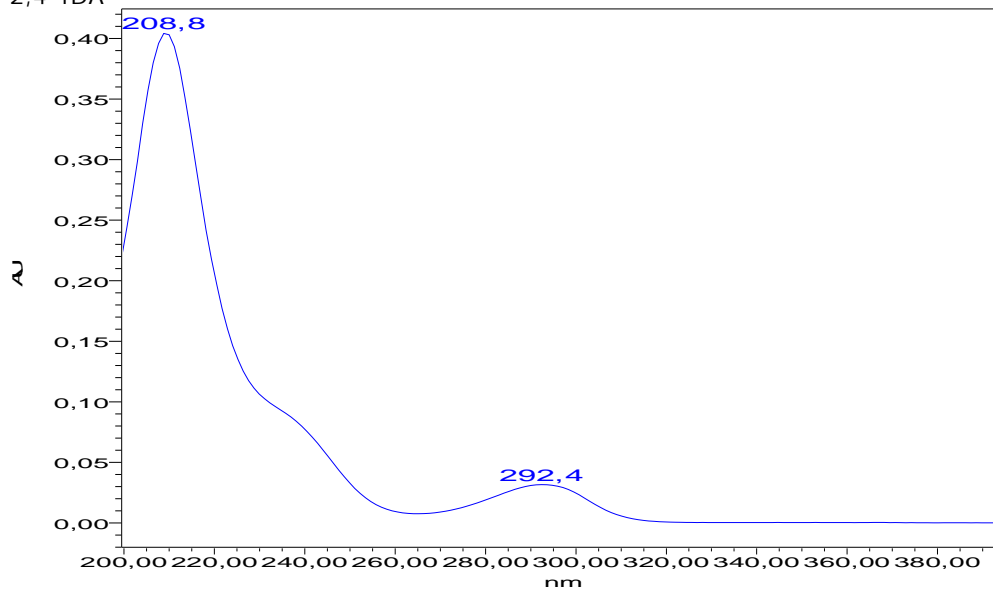


**Anexa 13.** Cromatogramele 2,6-TDA, 2,4-TDA, 4,4'-MDA, 2,4'-MDA și 2,2'-MDA

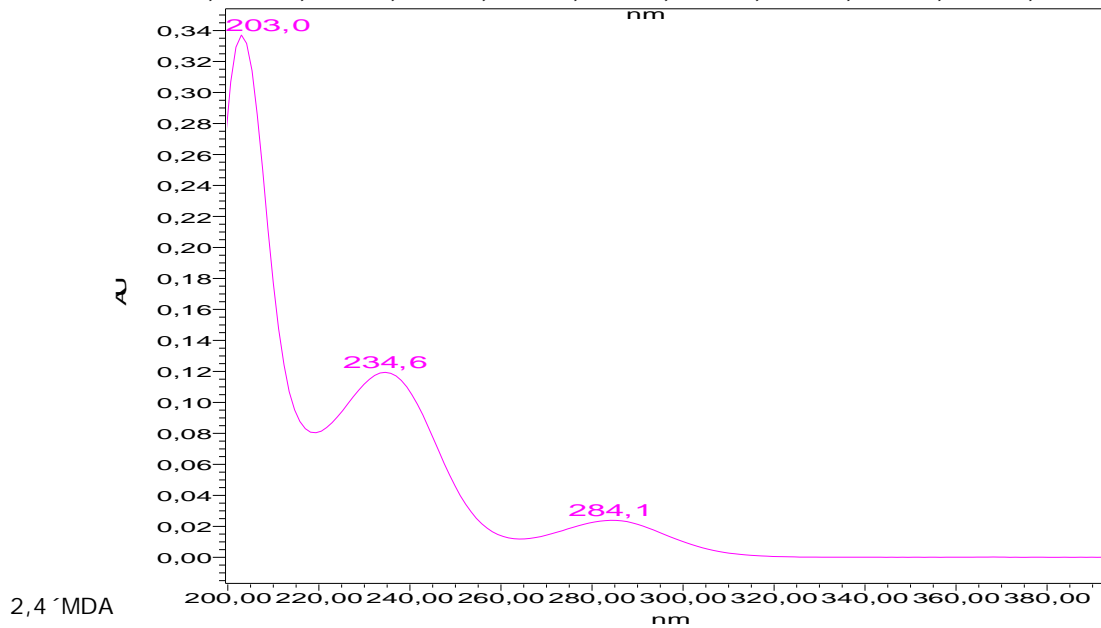
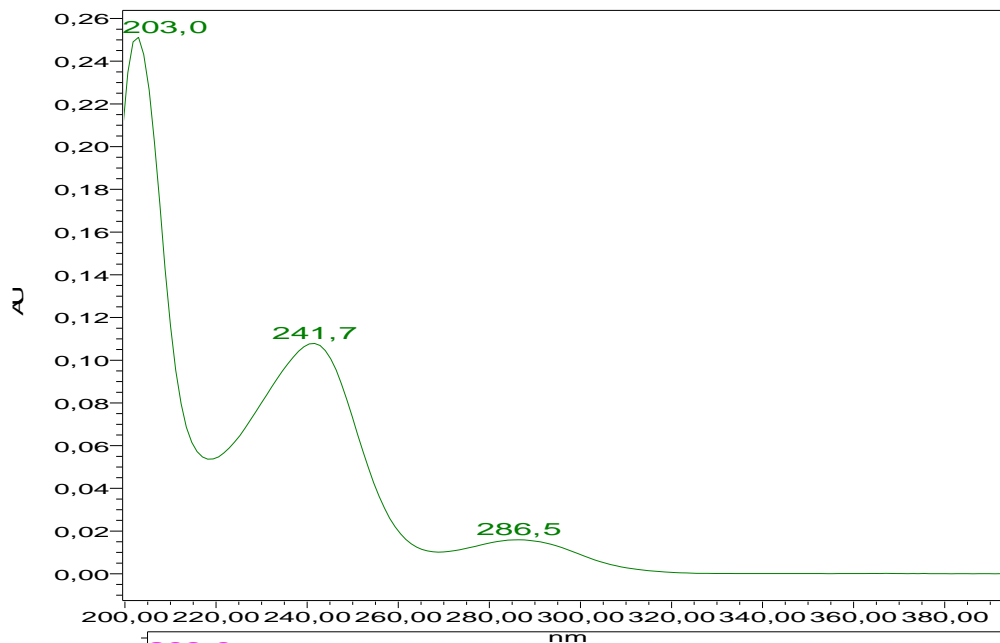
2,6- TDA



2,4-TDA

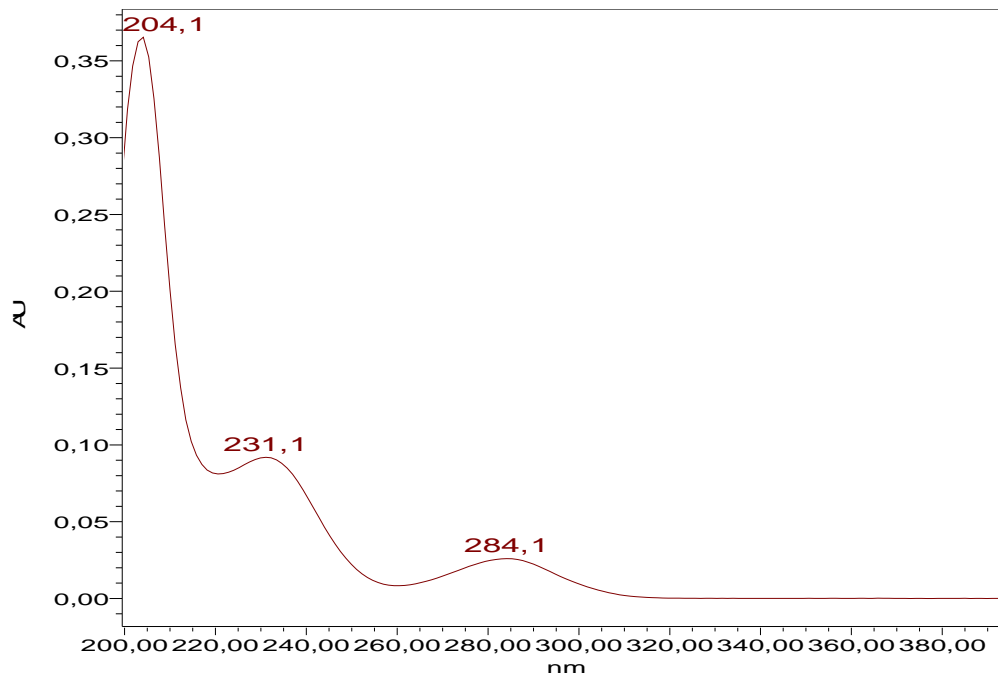


4,4'-MDA

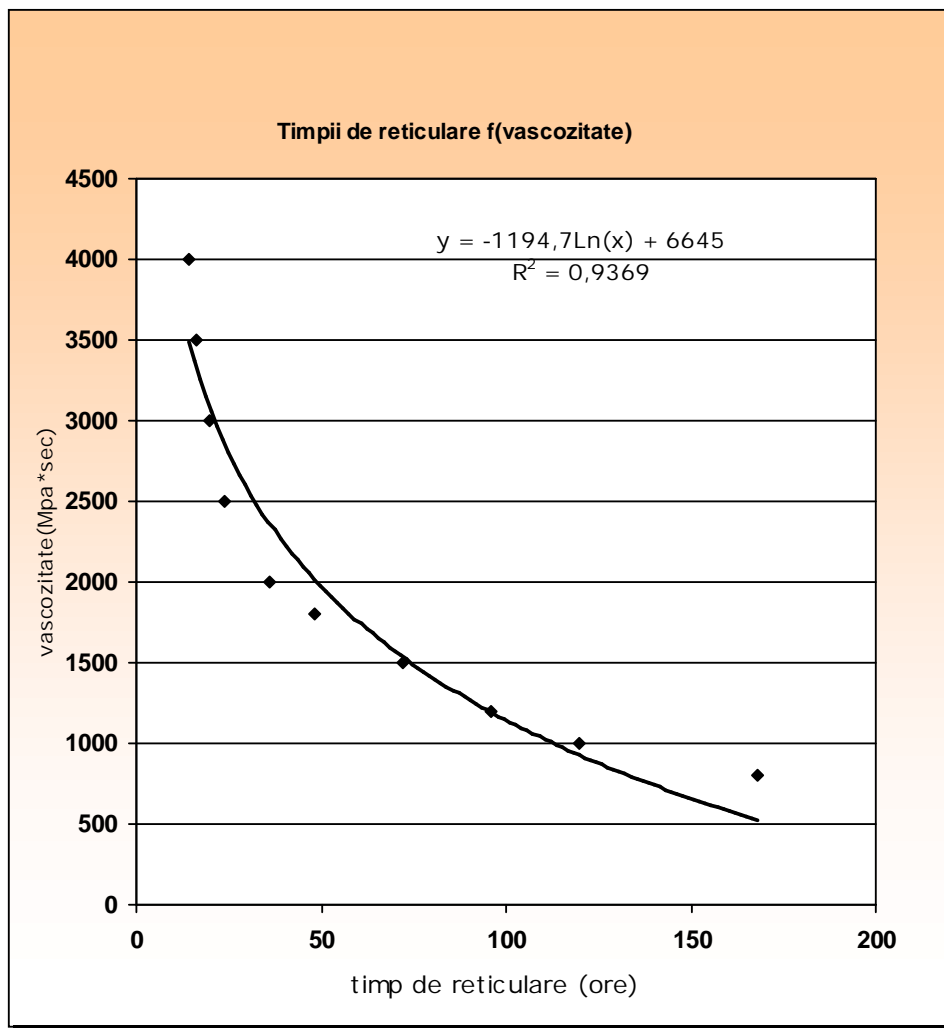


2,4'-MDA

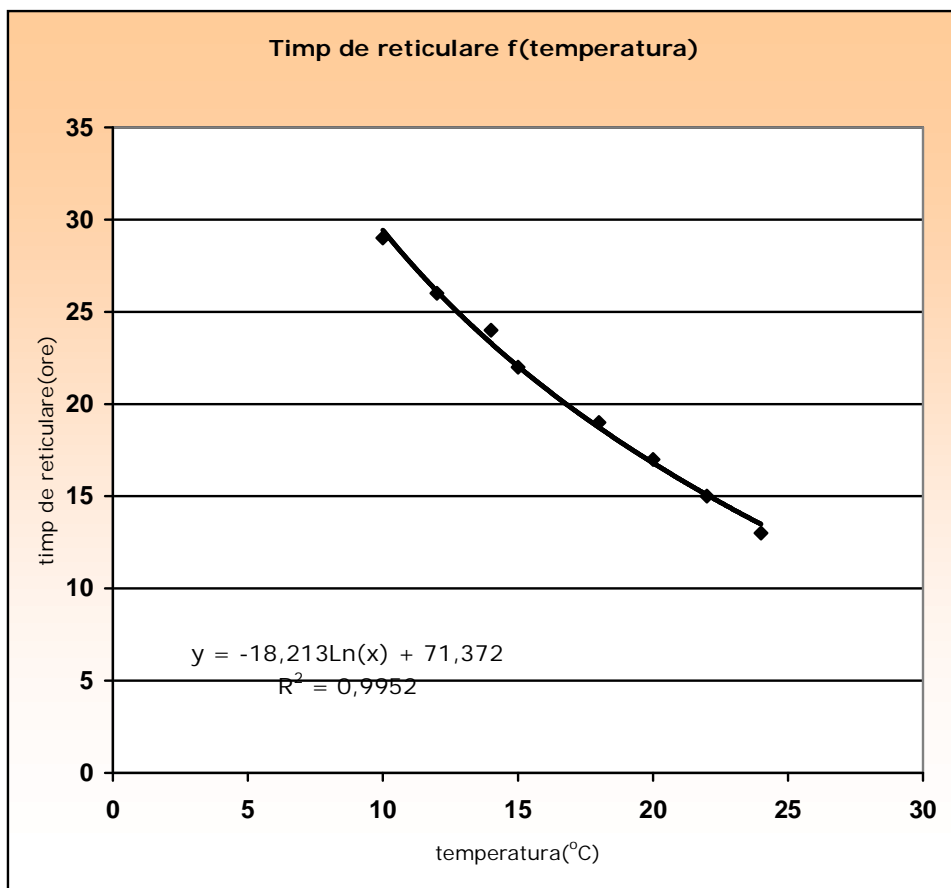
2,2'-MDA



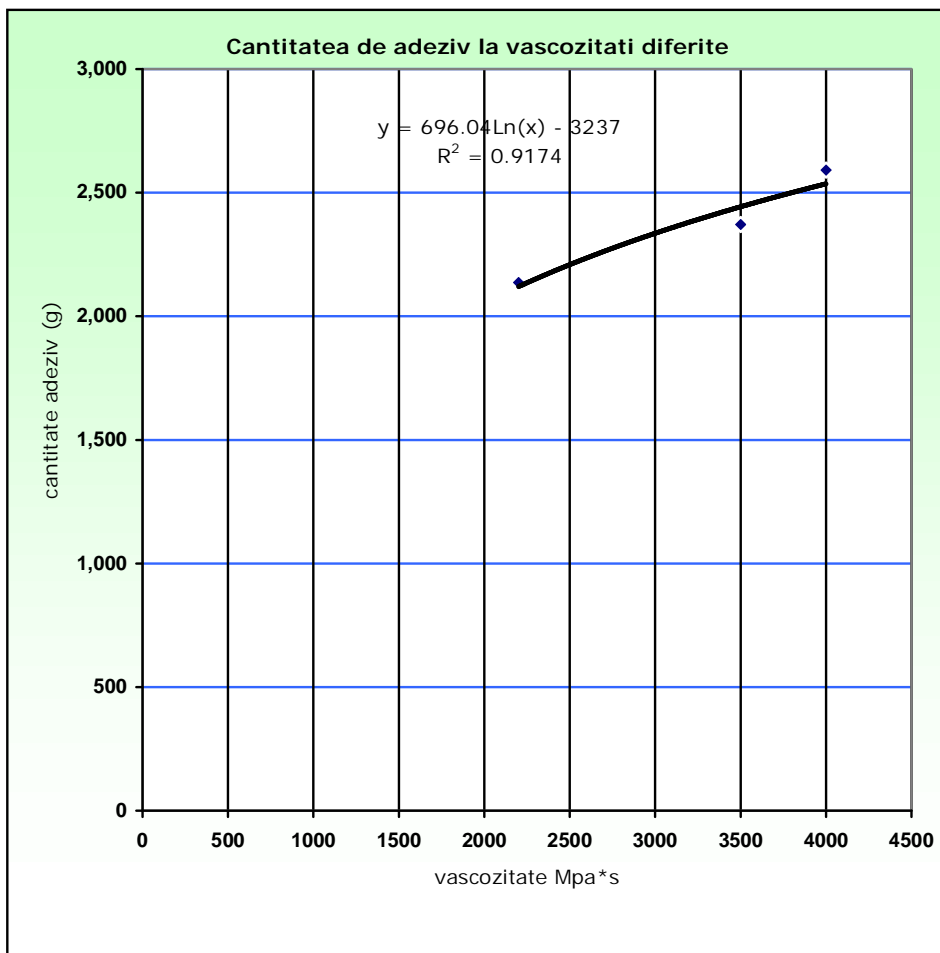
**Anexa 14.** Timpul în care reticulează adezivul și folia nu se dezlipește



Anexa 15. Îmbunătățirea timpului de reticulare prin creșterea temperaturii de stocare

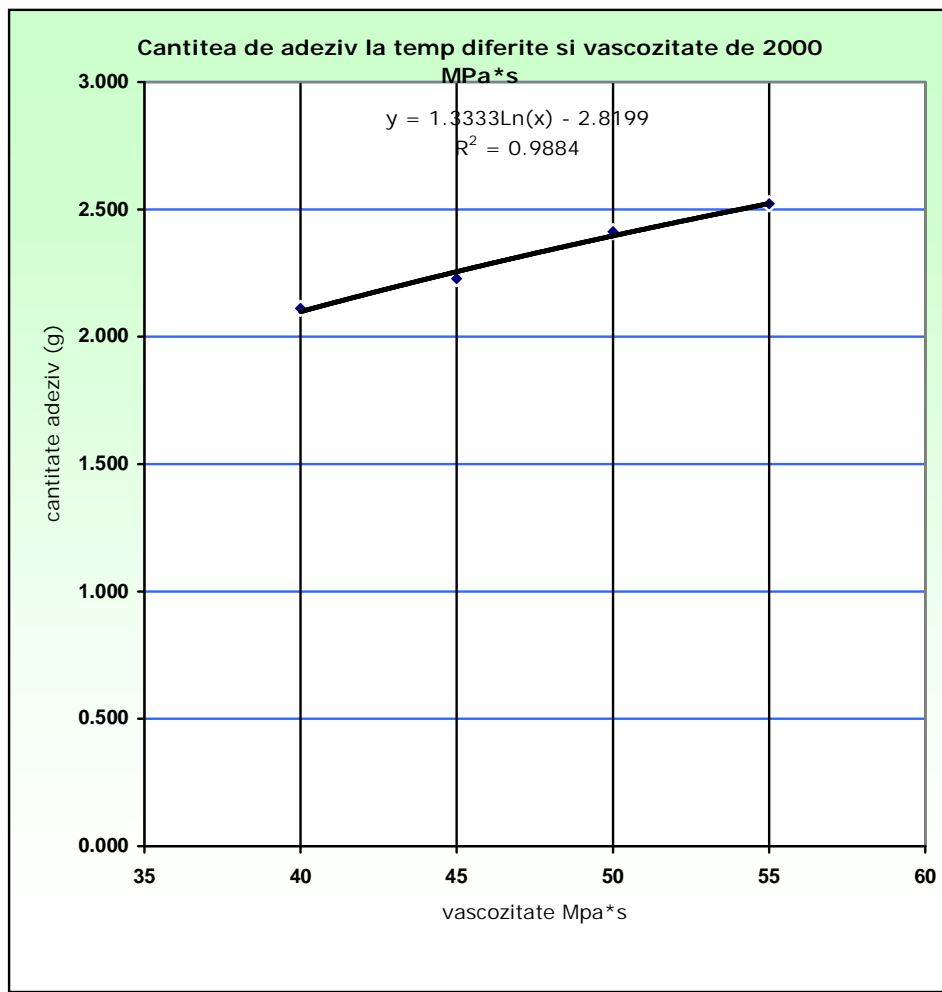


Anexa 16. Variația cantității de adeziv funcție de vâscozitate.

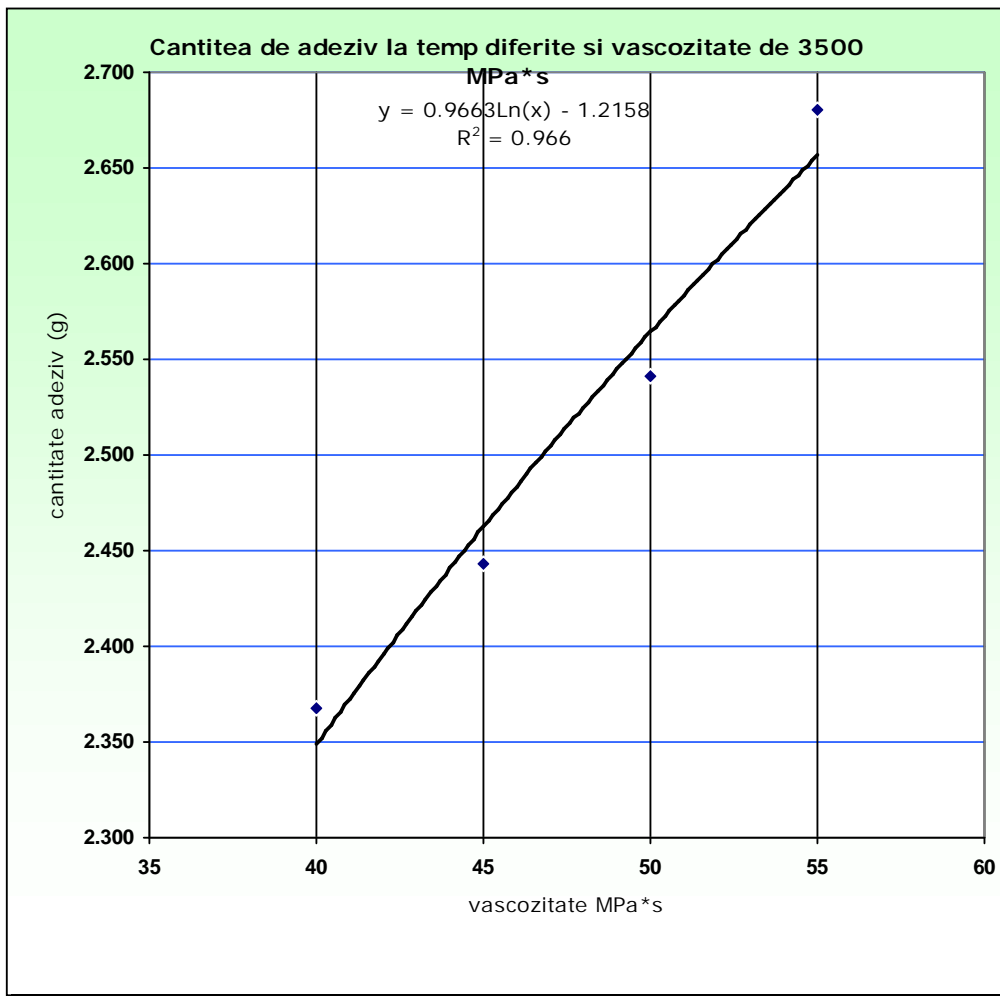




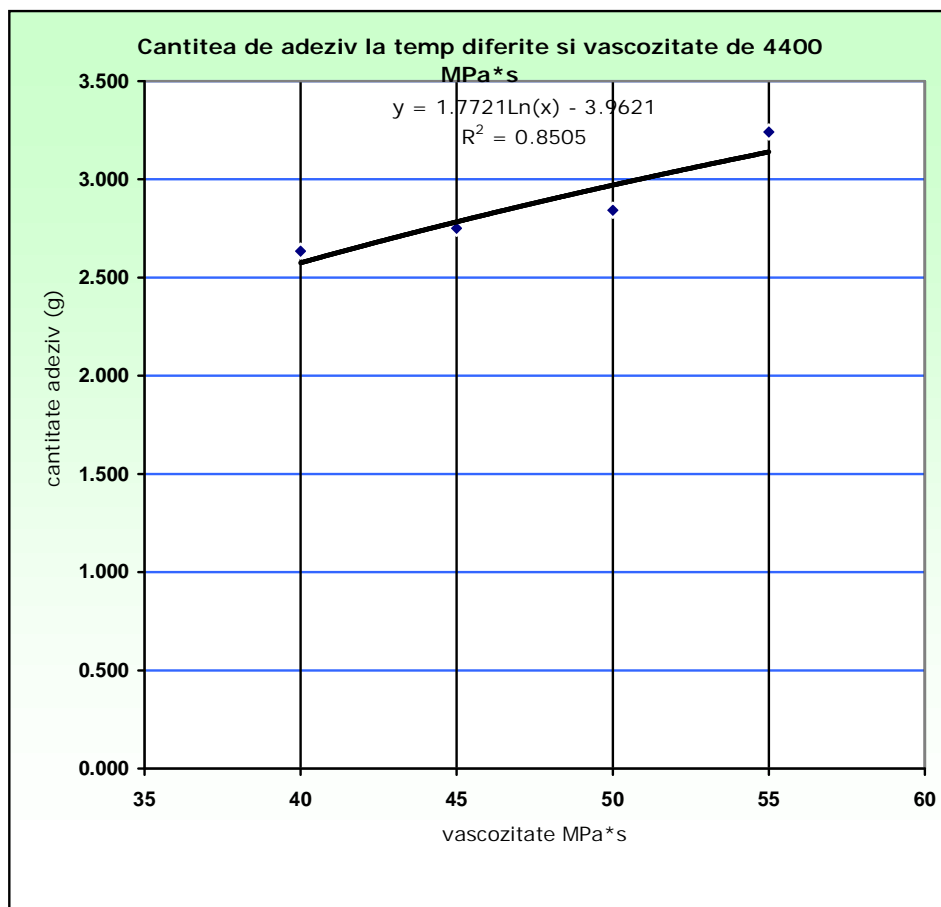
Anexa 17. Cantitatea de adeziv la temperaturi diferite si vascrozitate de 2000 Mpa\*s



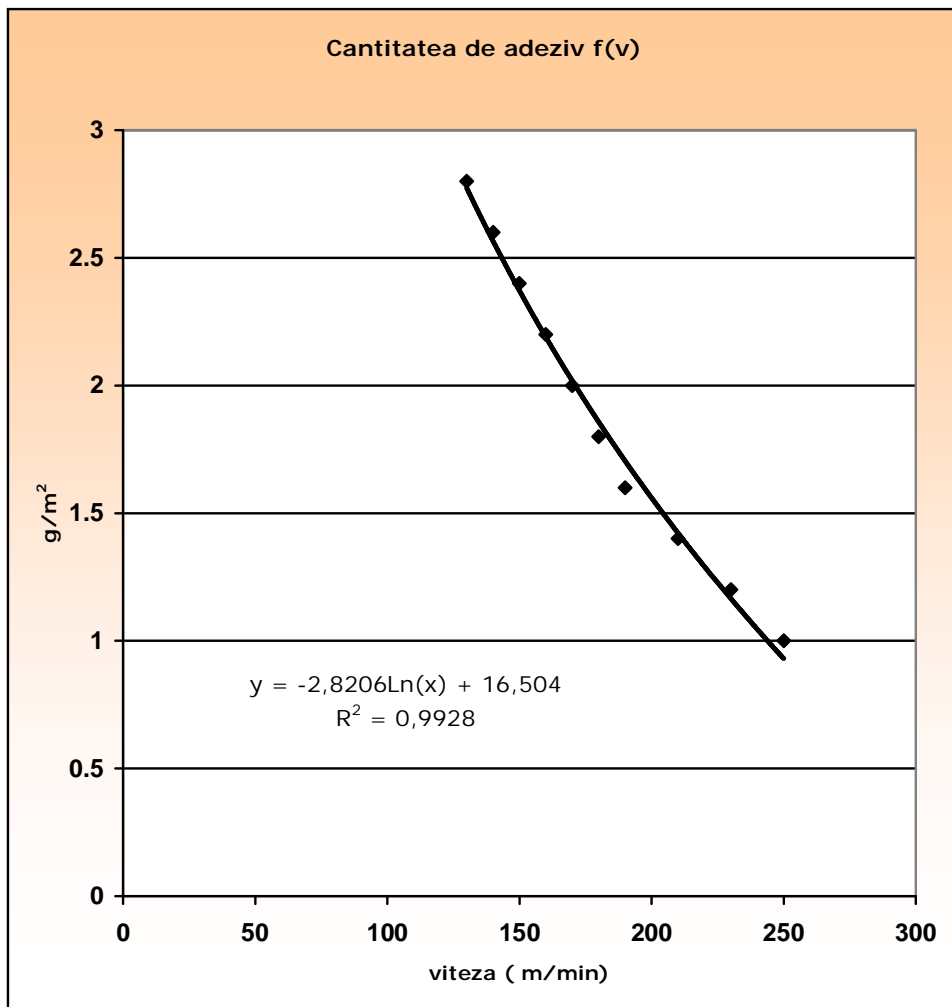
Anexa 18. Cantitatea de adeziv la temperaturi diferite si vascozitate de 3500 Mpa\*s



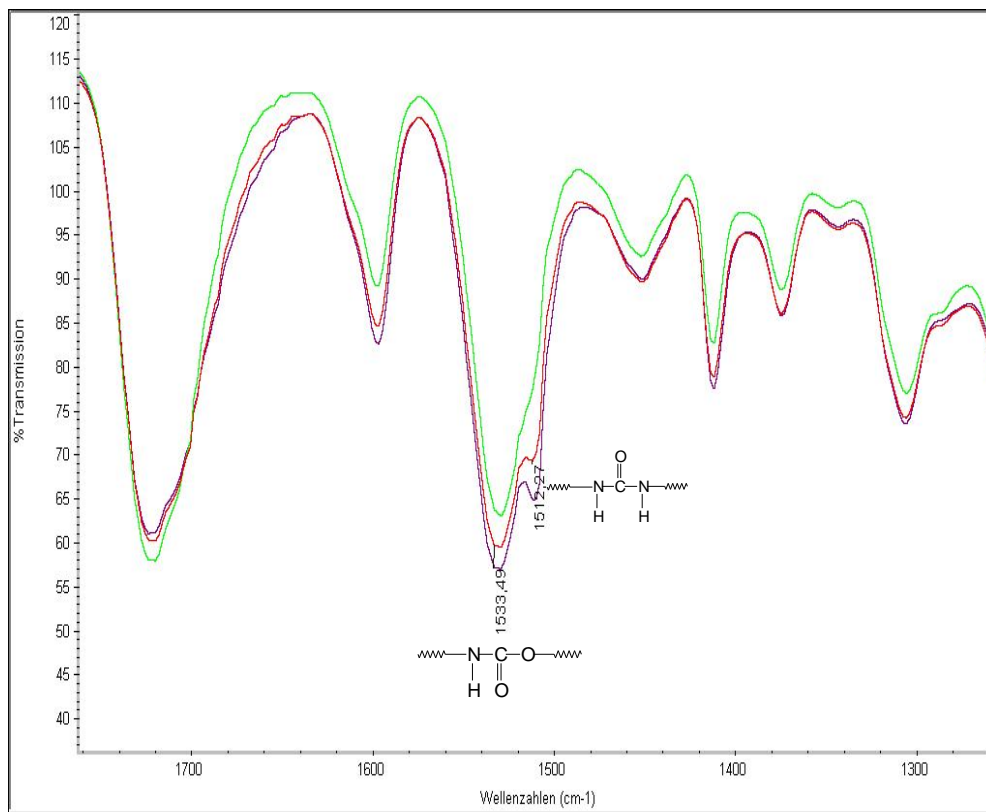
Anexa 19. Cantitatea de adeziv la temperaturi diferite și vâscozitate de 4400 Mpa\*s



Anexa 20. Grafic cantitate de adeziv f(v de lucru)



Anexa 21. Spectrograma IR în cazul reacției izocianatului cu alcoolii remanenți



- excess -OH

- correct

- excess -NCO

Anexa 22. Spectrograma pentru exces polialcool.

