

Fabricarea unor materiale polimerice ecologice multifuncționale stabilizate cu antioxidanți polifenolici din plante

Număr de proiect: 71-079;

Perioada de derulare: 2007-2010

Acronim: ECOMAT;

Autoritatea contractantă: CNMP, modulul 7;

Durata proiectului: 36 luni;

Contractor: INCDIE ICPE CA București

Director de proiect: Dr. Ing. Traian Zaharescu

e-mail: zaharescu@icpe-ca.ro **tel:** 021-346 7235, 021-3413508/2153; **fax:** 021-346 8299

Parteneri:

- Universitatea din București, Facultatea de Chimie, Catedra de Chimie Analitică, responsabil de proiect: Prof. Andrei Dăneț,
- Academia Română, Institutul de Chimie Organică C.D. Nenițescu, responsabil de proiect: dr. Vasile Dinoiu,
- ICECHIM București, responsabil de proiect: dr. Mihaela Badea,
- Universitatea Valahia din Târgoviște, Facultatea de Științe și Arte, responsabil de proiect: Conf. Dr. Crinela Dumitrescu,
- INCERPLAST București, responsabil de proiect: dr. Elena Grosu.

Obiectivul general:

Obținerea de materiale ecologice pe bază de polimeri termoplastici în scopul utilizării lor la producerea de ambalaje pentru industria alimentară.

In desfășurarea proiectului au fost prevăzute următoarele etape:

Etapa I (2007): Studiul potențialului activității antioxidante a extractelor vegetale

Activitatea I.1: Evaluarea capacității de protecție a extractelor vegetale în matrici polimerice
Activitatea I.2. Experimente preliminare asupra capacității antioxidante a extractelor din plante

Etapa II (2008): Caracterizarea eficienței de stabilizare a polimerilor pentru 100 de extracte vegetale

Activitatea II.1. Determinarea gradului de stabilizare la degradare a polimerilor aditivați cu antioxidanților vegetali;
Activitatea II.2. Testarea celor mai eficiente 10 extracte din plante pentru stabilizarea polipropilenei;
Activitatea II.3. Organizarea unei mese rotunde pe tema proiectului;
Activitatea II.4. Diseminarea rezultatelor proiectului

Etapa III (2009): Optimizarea compozițională a produselor polimerice stabilizate la degradare termică și fotochimică cu extracte vegetale naturale

Activitatea III.1. Determinarea performanțelor funcționale ale polietilenelor și ale elastomerilor etilen-propilenici;
Activitatea III.2. Diseminarea rezultatelor.

Etapa IV (2009): Îmbunătățirea rezistenței la degradare oxidativă a polietilenei pentru ambalaje

Activitatea IV.1. Îmbunătățirea rezistenței la degradare oxidativă prin aditivare cu antioxidanți

Etapa V (2010): Obținerea de produse polimerice înalt stabilizate cu extracte naturale

Activitatea V.1. Stabilirea condițiilor de prelucrabilitate a polimerilor în prezența extractelor naturale ca sisteme de stabilizare;
Activitatea V.2. Valorificarea rezultatelor finale;

Rezumatul proiectului:

În condițiile creșterii îngrijorătoare a ponderii materialelor și a compușilor de sinteză, de cele mai multe ori neprietenoase în raport cu sănătatea utilizatorului, necesitatea conservării și a îmbunătățirii

potențialului uman, precum și introducerea în circuitul economic a produselor naturale vegetale cu calități chimice și biologice remarcabile, proiectul propune utilizarea extractelor din plante pentru producerea de materiale polimerice multifuncționale. Domeniile de utilizare ale acestora sunt foarte diverse: fabricarea ambalajelor (în special, a celor pentru sectorul alimentară), a izolațiilor electrice, termice și fonice, a produselor de uz medical (seringi, catetere, branule, sonde, proteze, etc) și a articolelor de uz general, mai ales jucării, realizarea de protecții anticorozive ecologice, de folii pentru solarii, de materiale reciclate. Extinderea introducerii acestor produse polifenolice naturale se realizează prin folosirea rezultatelor obținute în acest proiect în scopul fabricării de produse farmaceutice, alimentare, cosmetice, de protecție fotostabilizatoare și de tratare a afecțiunilor induse de expunerea corpului omenesc la acțiunea radiațiilor ionizante (în special a bolnavilor de cancer). Aceste aspecte reprezintă direcții potențiale suplimentare de valorificare a capacității compușilor naturali de reducere a consecințelor folosirii produselor nesănătoase de sinteză. Proiectul prezintă o ofertă generoasă de utilizare a produselor naturale de tip antioxidant (acizi polifenolcarboxilici, flavonoide, antocianine, taninuri, amine fenolice), capabile să satisfacă cerințe economice (preț de cost scăzut, varietate sortimentală, disponibilitate continuă și abundență a materiei prime), sociale (diversitate a produselor realizate, asigurarea sănătății populației, preluarea de către agenți economici, în special IMM-uri, prin transfer tehnologic, a rezultatelor cercetării), culturale (lărgirea orizontului academic prin cercetări detaliate asupra îmbunătățirii performanțelor materialelor multifuncționale și prin introducerea în circuitul științific a unor date noi referitoare la efectele benefice ale extractelor vegetale).

Proiectul propus se încadrează în categoria proiectelor complexe și are ca principale obiective:

- (a) obținerea și caracterizarea extractelor vegetale în scopul valorificării capacității lor antioxidante,
- (b) obținerea de materiale polimerice multifuncționale cu durabilitate ridicată, pe cale naturală și cu biocompatibilitate totală,
- (c) evaluarea performanțelor funcționale ale materialelor înalt stabilizate cu extracte naturale,
- (d) producerea de materiale pentru ambalaje ecologice,
- (e) stabilirea de parteneriate interne și internaționale privind folosirea de produse naturale în scopuri industriale,
- (f) mărirea vizibilității cercetării românești pe plan internațional, (g) stimularea tineretului pentru participare efectivă la proiecte de cercetare.

Noutatea proiectului este relevată de mai multe aspecte:

obținerea unei game largi de extracte (cele mai eficiente 10 sisteme dintr-un total de peste 100 avute în vedere în stadiul inițial), folosirea lor pentru realizarea de produse ecologice, stabilirea de soluții tehnologice pentru IMM-uri în concordanță cu directivele UE privind lărgirea sferei de utilizare a compușilor naturali, valorificarea unor surse ieftine, nefolosite până în prezent, în scopul producerii de bunuri, furnizarea de informații academice care să fie folosite în forme adecvate de științele naturii (chimie, biologie), medicina.

Obiectivele generale și rezultatele estimate

Proiectul propus se încadrează în categoria proiectelor complexe și are ca principale obiective:

- (a) obținerea și caracterizarea extractelor vegetale în scopul valorificării capacității lor antioxidante,
- (b) obținerea de materiale polimerice multifuncționale cu durabilitate ridicată, pe cale naturală și cu biocompatibilitate totală,
- (c) evaluarea performanțelor funcționale ale materialelor înalt stabilizate cu extracte naturale,
- (d) producerea de materiale pentru ambalaje ecologice,
- (e) stabilirea de parteneriate interne și internaționale privind folosirea de produse naturale în scopuri industriale,
- (f) mărirea vizibilității cercetării românești pe plan internațional,
- (g) stimularea tineretului pentru participare efectivă la proiecte de cercetare.

Specificitatea propunerii constă

- (a) în obținerea de materiale polimerice cu durabilitate foarte mare și, în același timp, perfect compatibile cu omul,
- (b) în elaborarea de procedee noi de evaluare a activității antioxidante aplicabile direct de către producătorii industriali de materiale și articole din materiale plastice,
- (c) în investigarea comparativă a unei game extrem de largi de extracte din plante (mai mult de 100) și, nu în ultimul rând,

(d) elaborarea pe baze științifice a relației dintre compoziția extractelor polifenolice din plante cu durata de viață a materialelor polimerice.

Pentru obținerea de rezultate concrete, bazate pe investigații științifice relevante în vederea transpunerii lor în sfera economică, desfășurarea proiectului (planul de realizare) este concepută ca o succesiune simultană de activități care să corespundă obiectivelor propuse, în concordanță cu prioritățile PN II.

Astfel, obținerea extractelor dintr-o varietate foarte largă de plante care conțin principiile active vegetale cu rol de antioxidanți este punctul de plecare al proiectului. Selecția acestor plante se va face în funcție de concentrația de compuși polifenolici conținuți, de structura lor moleculară și de posibilitățile experimentale de separare și caracterizare. Toate aceste direcții sunt acoperite de etapa a I a de activități - studii și analize. În etapele următoare, definite prin activități de cercetare industrială, elaborarea de soluții noi pentru obținerea de produse polimerice înalt stabilizate cu antioxidanți polifenolici se bazează pe investigații detaliate asupra nivelurilor de activitate a celor 100 de extracte din tot atâtea plante folosind metode moderne de studiu: chemiluminescența, spectrometrii optice și de masă, consum de oxigen, dublate de teste mecanice și de prelucrabilitate. Aceste cercetări vor conduce la elaborarea unui model experimental, caracterizat, la rândul lui, din punct de vedere funcțional: rezistență mecanică, la oxidare și la condiții climatice limită (expunere UV, umiditate, căldură), capacitate de retenție a aditivilor, regim termic de prelucrare. Informațiile obținute vor fi originale și vor constitui fundamentul experimental pentru elaborarea de lucrări și de comunicări științifice care vor fi trimise spre publicare sau vor fi susținute la conferințe interne și internaționale.

Tot în cadrul activităților de diseminare a rezultatelor se înscriu cele două mese rotunde preconizate a fi organizate în contextul activităților suport. Proiectul se va finaliza activități de demonstrare a funcționalității și utilității modelului (Cercetare industrială) și cu activități de dezvoltare experimentală, elaborarea unui brevet privind fabricarea de produse din poliolefine modificate cu antioxidanți extrași din plante pe baza tehnologiei stabilite în etapa anterioară la elaborarea modelului experimental.

Instituția coordonatoare

Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Inginerie Electrică, INCDIE ICPE CA, București

Componența consorțiului:

La realizarea acestui proiect participa echipe cu experiență deosebită în domeniul antioxidanților și a caracterizării și prelucrării materialelor polimerice: coordonatorul - Institutul Național C&D pentru Inginerie Electrică (INCDIE ICPE CA) București, Universitatea din București - Facultatea de Chimie, Institutul de Chimie Organică „C D Nenițescu” al Academiei - București, Institutul Național C&D pentru Chimie și Petrochimie - ICECHIM București, Universitatea „Valahia” din Târgoviste, Facultatea de Științe, Institutul de Cercetare Materiale Plastice, București.

Activitățile și responsabilitățile aferente fiecărui participant

Proiectul se va desfășura în conformitate cu Planul de Realizare (Anexa 2 - PR 13) unde sunt specificate operațiunile prevăzute în concordanță cu profilul profesional și disponibilitățile experimentale ale fiecărui partener:

CO (INCDIE ICPE CA): testarea activității de stabilizare la degradare oxidativă a extractelor din plante prin aditivare în matrici de referință (parafina) și polimerice, precum și testarea produselor obținute în condiții diferite de degradare prin chemiluminescență în fază solidă, prin consum de oxigen și prin spectroscopie FTIR. Astfel, se vor obține rezultate concludente privind durabilitatea produselor și se vor iniția noi direcții de utilizare;

Partenerul 1 (Universitatea din București) va investiga activitatea extractelor și a componentelor pure, propunând și o metodă nouă de evaluare a activității aplicabilă în industrie. Acest partener va furniza date relevante privind activitatea extractelor, oferind posibilitatea stabilirii unei scări de eficiență antioxidantă în funcție de parametrii cinetici evaluați prin chemiluminescență în fază lichidă;

Partenerul 2 (ICECHIM) va investiga efectele de sinergism ale diferitelor componente din amestecuri și acțiunea antibacteriană a acestora în produse destinate industriei alimentare și a producerii de jucării. Rezultatele obținute vor fi utilizate la stabilirea referențialului și la redactarea tehnologiei și a brevetului;

Partenerul 3 (Centrul de Chimie Organică al Academiei) va caracteriza prin spectroscopii optice structurile și compozițiile amestecurilor de polifenoli din extracte pentru a se defini influența configurației moleculare și a concentrației componentelor. Aportul acestor rezultate se va concretiza prin stabilirea unui mecanism general de stabilizare la degradare oxidativă a poliolefinelor prin investigarea intermediarilor de reacție folosind spectrometria de masă, cromatografia de repartiție;

Partenerul 4 (Universitatea din Târgoviște) va realiza extracțiile propriuzise și va studia aplicarea acestora la recuperarea deșeurilor polimerice, ceea ce va conduce la utilizarea extractelor din plante pentru reintroducerea în circuitul economic a materialelor polimerice îmbătrânite;

Partenerul 5 (INCERPLAST) va realiza, practic, aditivarea poliolefinelor și va evalua comportarea mecanică a produselor. În acest proiect, P 5 va stabili tehnologia de fabricație a produselor stabilizate cu antioxidanții studiați și va produce cel puțin un model de referință.

Bugetul proiectului

Total: 2.000.000 lei, repartizați proporțional cu ponderea lucrărilor la acest proiect

Descrierea de evenimente organizate în cadrul proiectului:

Așa cum s-a prezentat în propunerea de proiect, în luna septembrie 2008, 2526, se va organiza conferința **INTERNATIONAL CONFERENCE ON ECOLOGICAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES**, unde se vor prezenta lucrări plenare și pe secțiuni (orale și postere). La mijlocul lunii martie a fost difuzată prima circulară, iar organizatorii se așteaptă la o participare semnificativă.

EXTRAS

din raportul pe anul 2007

Materialele polimerice, în general, sunt alcătuite din polimerul de bază și aditivi care îi modifică favorabil proprietățile fizico-chimice (prelucrabilitatea, flexibilitatea, aspectul, rezistența la oxidare, rezistența la acțiunea microorganismelor etc.). Astfel, materialele polimerice, în funcție de natura lor și de categoria de aplicații pentru care sunt destinate pot conține diferiți aditivi. Trebuie precizat că polimerul în sine este practic inert față de alimentul cu care vine în contact, datorită dimensiunilor mari ale moleculelor sale. În schimb, aditivii pot modifica comportamentul materialului de bază, într-un sens sau altul. Nu este suficient ca aditivii folosiți să nu fie toxici, ci este importantă și eficiența lor în raport cu procesul de degradare oxidativă care are loc în polimer. De altfel, numeroși aditivi admiși pe piață pot deveni toxici prin creșterea concentrației sau acumularea lor în organism.

Aditivii folosiți pentru obținerea de ambalaje pentru alimente trebuie să îndeplinească anumite condiții, o parte dintre acestea fiind specifice utilizării în general a aditivilor:

- compatibilitate cu polimerul, adică moleculele lor să fie solubile în fază amorfă a polimerului,
- să nu acționeze asupra culorii produsului finit prin deteriorarea moleculelor colorantului,
- să nu fie toxici și să nu degajeze mirosuri neplăcute.
- să aibă o stabilitate mare;
- să nu emane mirosuri neplăcute, să nu fie toxic în orice condiții și să nu influențeze chimic substanțele;
- conținutul de încorporare să nu depășească 0,1 – 0,2% din masa polimerului.

Antioxidanții fenolici de pe piață se transformă în decursul timpului datorită procesului de oxidare al polimerului în forme chinonice care sunt dăunătoare organismului uman. Din această cauză, produsele naturale prezintă un avantaj major prin faptul că produșii de descompunere sunt, la randul lor compuși cu proprietăți antioxidante și netoxici, și, pe de altă parte, compatibilitatea cu organismul uman este perfectă.

Pentru a se demonstra capacitatea de stabilizare a extractelor naturale, acestea au fost obținute prin extracție la temperatura camerei în soluție alcoolică, urmată de o evaporare în vid a solventului sau prin extracție într-o instalație soxhlet, atunci când produsul a fost pulverulent.

În acest sens, în prima etapă s-a studiat comportamentul antioxidant al unei familii de plante, familia Apiaceae, prin aplicarea metodei de chemiluminescență în regim izoterm.

Familia APIACEAE (sau UMBELIFERAE) este familia cea mai cuprinzătoare (2400 de specii) din cadrul ordinului APIALES și reprezintă o importanță practică deosebită. Plantele din această familie, în marea lor majoritate, sunt ierboase, cu miros caracteristic.

Figura 1 reprezintă curbele de chemiluminescență (153°C) ale parafinei stabilizată cu extracte de plante din această familie, iar tabelul 1 arată parametrii cinetici de oxidare rezultați prin interpretarea curbelor de chemiluminescență.

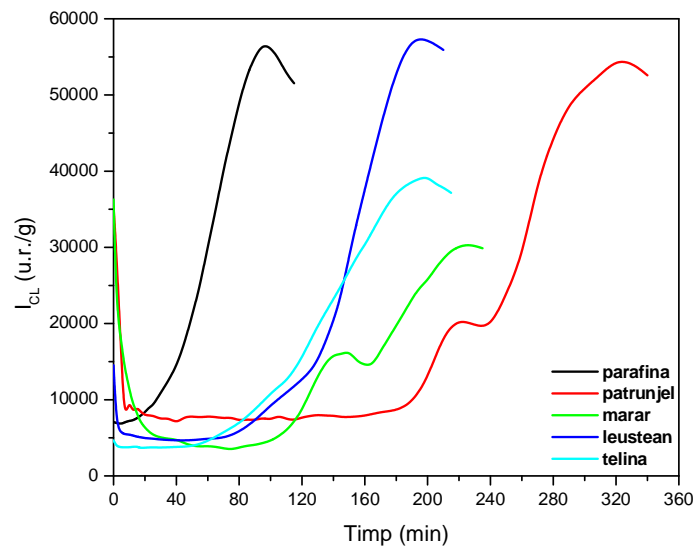
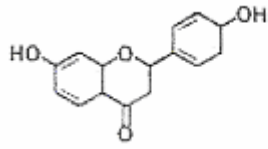


Fig. 1 – Curbe de CL (153°C, aer) ale parafinei aditivată (0,25%) cu extracte de plante din familia Apiaceae

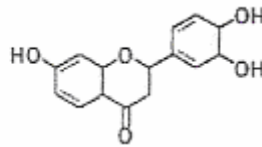
Tab. 1 – Parametrii cinetici ai termooxidării parafinei în aer la 153°C.

Extract	t_i (min)	$t_{1/2}$ (min)	V_{ox}^{max} (u.r./g·min)	I_{max} (u.r./g)	t_{max} (min)
fără	5	33	982	56634	70
Petroselinum Crispum (Pătrunjel)	214	256	238	54554	320
Anethum Graveolens (Mărar)	120	164	343	30343	225
Livisticum Officinale (Leuștean)	115	148	923	53500	190
Apium Graveolens (Țelină)	56	96	803	65673	180
Daucus Carota (Morcov, frunze)	83	125	585	48700	190
Foeniculum Vulgare (Fenicul)	30	75	525	43842	150
Coriandrum Sativam (Coriandru)	23	78	415	45300	150
Carum Carvi (Chimion)	21	31	815	35644	85

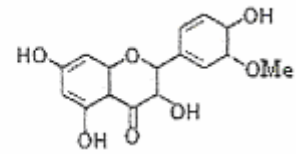
Activitatea antioxidantă remarcabilă a extractelor de plante din prima grupă se poate explica prin conținutul mare de flavonoide de tipul celor arătate mai jos:



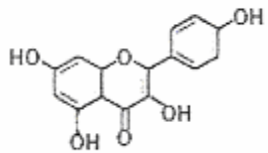
Apigenin



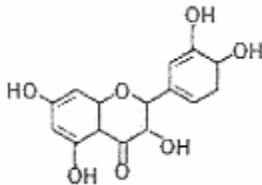
Luteolin



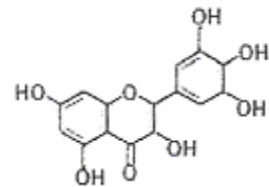
Isoramnetin



Kaempferol

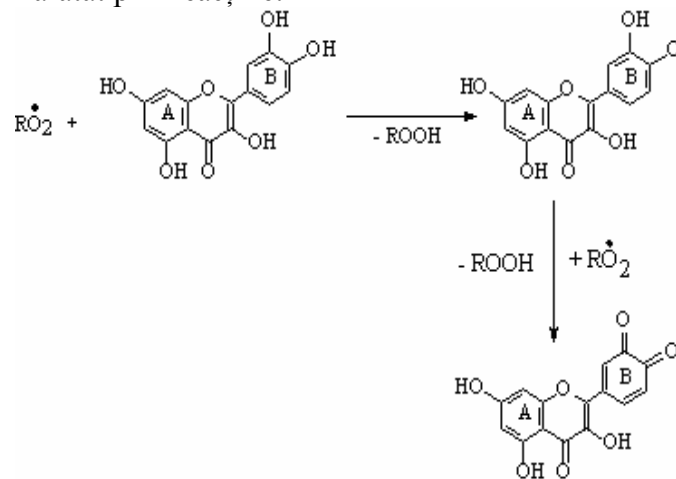


Quercetin



Miricetin

Dependența liniară a acestor mărimi demonstrează implicarea directă a flavonoizilor în stabilizarea substratului parafinic. Mecanismul de protecție antioxidantă a flavonoidelor poate fi arătat prin reacțiile:



Concluzia generală este favorabilă folosirii extractelor naturale din planre ca agenți de stabilizare la degradaterea termică a polimerilor în scopul folosirii lor ca ambalaje în nindustria alimentară.

În etapele următoare se va studia efectul antioxidant al unei largi varietăți de plante pentru a se alege extractele cele mai eficiente.

Extras din raportul pe 2008

Lucrările executate au atins obiectivele prevăzute prin contract, respectiv s-au realizat:

- *Testarea prin chemiluminescență a activității antioxidante a extractelor vegetale asupra polimerilor;*
- *Elaborarea unei metode chemiluminometrice de evaluare a activității antioxidante totale a extractelor vegetale în medii lichide;*
- *Elaborarea unei metode de determinare a activității antioxidante a extractelor vegetale prin spectrometrie UV-Viz și de fluorescență;*
- *Evaluarea efectelor sinergice ale amestecurilor de antioxidanți extrași din plante;*
- *Obținerea extractelor vegetale din plante și purificarea matricilor polimerice de antioxidanți preexistenți;*
- *Testarea compatibilității extractelor naturale cu matricea polimerică prin teste mecanice;*
- *Organizarea unei manifestări științifice;*
- *Diseminare de informații științifice.*

Antioxidanții sintetici sau naturali se folosesc la scară largă în industria alimentară pentru a împiedica râncezirea alimentelor (untului, margarinei, laptei praf, produselor de carne, conservelor de pește etc), în farmacie și medicină pentru condiționarea unor medicamente, în cosmetică pentru stabilizarea cremelor; cantități mari de antioxidanți sintetici se fabrică pentru a fi folosiți în industria maselor plastice și elastomerilor, în industria chimică și petrochimică sau în stabilizarea uleiurilor minerale ori sintetice utilizate în agregate industriale și motoarele auto.

Din grupul flavonoidelor principalele structuri cu proprietăți antioxidante sunt catehinele (incolore), flavonolii și flavonele (galbene), antocianii (colorați în nuanțe de roșu până la albastru), proantocianidolii (incolori).

În general, flavonoidele se găsesc în toate organele plantelor, chiar și în organele subterane (rădăcini, rizomi), mai bogate fiind frunzele, fructele, tulpinile și scoarțele.

Conținutul în flavonoide al produselor vegetale variază în medie între 0,5 și 3 % excepție făcând speciile de salcâm japonez (*Sophora Japonica*), de hrișcă (*Fagopyrum aesculentum*) și de citrice (*Citrus sp.*) care conțin între 5 și 25 % flavonoide.

Plante folosite la extracție

Nr. crt	Tip extract	Compuși cu rol antioxidant
1	Salvia officinalis (Salvie)	acid cafeic, acid ursolic, acid oleanolic, acid clorogenic
2	Rosmarinus Officinalis (Rozmarin)	acid carnosic, acid cafeic, acid rosmarinic, flavonoide (apigenin, luteolin)
3	Rhus Typhia (Oțetar)	-
4	Origanum Vulgaris (Oregano)	acid rosmarinic, acid cafeic, apigenin, vitaminele A și C
5	Ocimum Basilicum (Busuioc)	acid cafeic, acid p-cumaric, quercetin, rutin

6	Petroselinum Crispum (Pătrunjel)	flavonoide, viaminele A, C și E
7	Anethum Graveolens (Mărar)	flavonoide
8	Levisticum Officinale (Leuștean)	vitamina C, taninuri
9	Apium Graveolens (Țelină)	vitaminele A și C
10	Thymus Serpyllum (Cimbrisor)	acid cafeic, acid ursolic, flavonoide, tanin
11	Thymus Vulgaris (Cimbru)	-
12	Laurus Nobilis (Dafin)	flavonoide
13	Pimento Officinalis (Ienibahar)	vitaminele A și C
14	Carum Carvi (Chimion)	-
15	Capsicum Annuum (Ardei)	capsaicină, vitaminele A, C și E
16	Majorana Hortensis (Măghiran)	acizii oleanolic, ursolic, cafeic, clorogenic, rosmarinic, flavone (rutină), vitaminele C și A
17	Silybum Marianum (Armurariu)	flavonoide (silibină, silidiamină, silicristină)
18	Chamomilla Recutita (Mușetel)	acizii salicilic, clorogenic, apigenin, rutin, luteolin, vitamina C
19	Camellia Sinensis (Ceai Verde)	catechine, flavonoide, vitaminele C și E
20	Gingko Biloba (Gingko)	acid galic, flavonoide
21	Juglans Regia (Nuc)	acid elagic, juglonă, vitaminele A și C
22	Coffea Arabica (Cafea)	acid clorogenic
23	Theobroma (Cacao)	-

Substratul de oxidare folosit a fost parafina. Acesta a fost aditivat cu 0,25% în greutate extract. Componentele s-au amestecat umectându-se cu tricloretilenă. După evaporare, probele s-au folosit pentru măsurarea chemiluminescenței în regim izoterm (162°C) în prezență de aer. Pentru compararea efectului antioxidant s-a folosit ca etalon compusul fenolic TOPANOL-OC (2,6-di-t-butil-4-metil-fenol).

Tabelul 1. Parametrii cinetici de oxidare (163°C, aer) ai parafinei aditivată (0,25%) cu extract de plante din familia Apiaceae.

Extractul	t_i (min)	$t_{1/2}$ (min)	V_{ox}^{max} (u.r./g min)	I_{max} (u.r./g)	t_{max} (min)
fără	22	56	958	56634	95
Petroselinum Crispum (Pătrunjel)	214	256	738	54554	320
Anethum Graveolens (Mărar)	120	164	343	30343	225
Levisticum Officinale (Leuștean)	115	148	1023	57500	190
Apium Graveolens (Țelină)	56	96	803	65673	180
TOPANOL-OC	133	164	285	20100	230

Tabelul 2. Parametrii cinetici de oxidare (163°C, aer) ai parafinei aditivată (0,25%) cu extracte de plante din familia Lamiaceae.

Extractul	t_i (min)	$t_{1/2}$ (min)	V_{ox}^{max} (u.r./g min)	I_{max} (u.r./g)	t_{max} (min)
fără	22	56	958	56634	95
Salvia Officinalis (Salvie)	242	302	113	18937	375
Rosmarinus Officinalis (Rozmarin)	163	220	277	25636	300
Rhus Typhia (Oțetar)	143	184	452	38398	235
Origanum Vulgaris (Oregano)	70	90	769	32965	130

Ocimum Basilicum (Busuioc)	39	79	465	27525	130
----------------------------	----	----	-----	-------	-----

Așa cum rezultă din acest tabel, *Salvia Officinalis* (Salvie), *Rosmarinus Officinalis* (Rozmarin) și *Rhus Typhia* (Oțetar) sunt plantele a căror extracte au condus la timpii de inducție a oxidării parafinei cei mai mari și la vitezele de oxidare cele mai scăzute. Aceasta atestă caracterul antioxidant al acestor extracte, dintre care, cel mai puternic îl manifestă extractul de *Salvia Officinalis*. Astfel, față de etalonul TOPANOL-OC, extractele prezintă o activitate relativă de 1,982 (*Salvia Officinalis*), 1,270 (*Rosmarinus Officinalis*), 1,090 (*Rhus Typhia*), 0,432 (*Origanum Vulgaris*) și 0,153 (*Ocimum Basilicum*). În același timp, aceste extracte conduc la valori subunitare pentru viteza relativă de oxidare demonstrând prin aceasta păstrarea unei anumite activități antioxidante chiar după încetarea perioadei de inducție și începerea oxidării. Astfel, viteza relativă de oxidare are valorile 0,118 (*Salvia Officinalis*), 0,289 (*Rosmarinus Officinalis*), 0,472 (*Rhus Typhia*), 0,803 (*Origanum Vulgaris*) și 0,485 (*Ocimum Basilicum*).

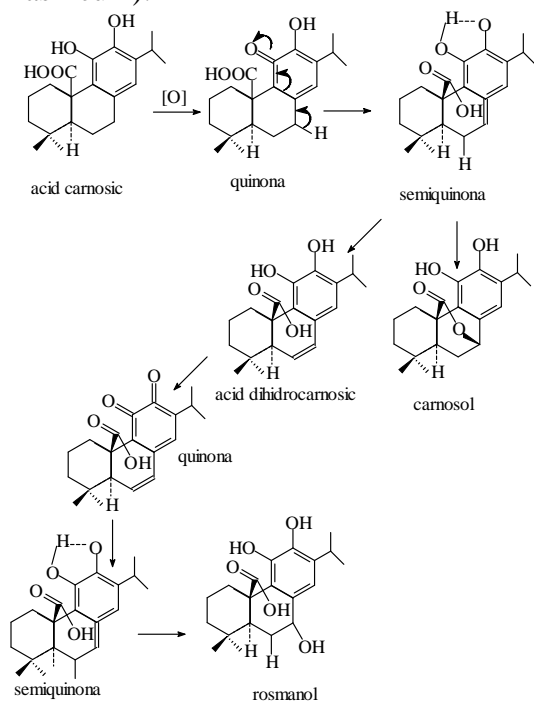


Figura 1.
Mecanismul de transformare a acidului carnosic in timpul activității de stabilizare

Tabelul 3. Parametrii de oxidare (163°, aer) ai parafinei aditivată (0,25%) cu *Capsicum Annuum* și Capsaicină.

Extractul	t_i (min)	$t_{1/2}$ (min)	V_{ox}^{max} (u.r./g min)	I_{max} (u.r./g)	t_{max} (min)
fără	22	56	958	56634	95
<i>Capsicum Annuum</i> (Ardei)	50	72	757	45522	145
Capsaicină	192	230	215	23558	300

Tabelul 4. Parametrii cinetici de oxidare (163°C, aer) ai parafinei aditivată (0,25%) cu extracte de plante din familiile Asteraceae și Lamiaceae

Extractul	t_i (min)	$t_{1/2}$ (min)	V_{ox}^{max} (u.r./g min)	I_{max} (u.r./g)	t_{max} (min)
fără	22	56	958	56634	95
<i>Majorana Hortensis</i> (Măghiran)	105	132	618	37255	175

Silybum Marianum (Armurariu)	100	125	738	48786	175
Chamomilla Recutita (Mușețel)	66	98	477	31055	140

Curbele voltametrice obtinute pentru extractele vegetale la cele 3 pH-uri studiate. In urma acestui set de experimente au fost trase urmatoarele concluzii:

- extractele obtinute prin procedeul cu ultrasunete au un caracter antioxidant mai puternic
- in general extractele testate la pH=6 au demonstrat cea mai buna activitate antioxidanta
- pe baza voltamogramelor ciclice extractele vegetale pot fi ordonate in ceea ce priveste caracterul antioxidant astfel:

ceai verde > salvie > rozmarin > nuc > leustean > otetar > patrunjel > marar > patrunjel radacina

Studiile realizate pe cateva amestecuri de extracte obtinute cu procedeul cu ultrasunete au evidentiat aparitia unui efect sinergic la pH=6 și pH=8 pentru amestecul ceai verde – rozmarin și salvie – rozmarin.

Analiza extractelor vegetale de rozmatin *Rosmarinus officinalis* L. Iradiate la diferite doze.

Rezultatele obtinute pentru valorile ecivalente în acid cafeic sunt date în figura 2.

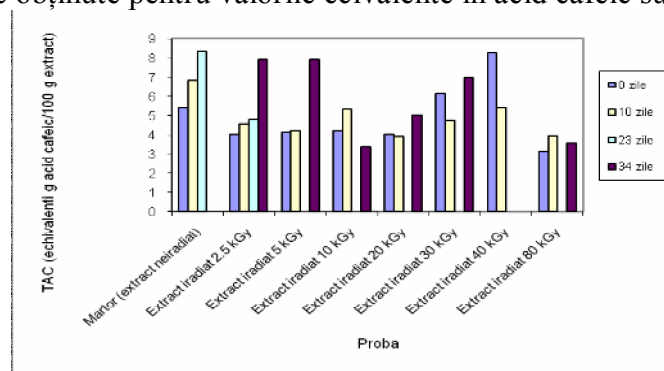


Figure. 2. TAC pentru extractele de rozmarin la diferite doze de iradiere

Analiza spectrelor UV-Viz în raport cu nivelul activității antioxidante a fiecărui extract

In tabelul 5 sunt prezentate lungimile de unda ale benzilor de absorbtie electronica si absorbtia in spectrele UV-VIS ale extractelor vegetale supuse studiului

Tabelul 5. Benzile de absorbtie electronica a extractelor naturale

Extract natural	λ_{em} (nm)	Absorbție
Rozmarin	284,56; 331,86; 415,16; 470,23; 6 65,79	3,37; 2,37; 0,18; 0,080; 0,073
Nuc	283,27; 335,34; 412, 13; 547,12; 668,24	2,37; 2,11; 1,25; 0,17; 0,41
Salvie	286,08; 330,94; 412,24; 473,93; 536,94; 608,73; 665,79	3,28; 3,24; 0,6; 0,28; 0,061; 0,06; 0,2
Otetar	345,43; 412,5; 545,36; 663	2,03; 1,32; 0,01; 0,58
Ceai verde	405,05; 475,69; 504,52; 536,15; 607,32; 666,19	2,00; 0,31; 0,26; 0,20; 0,16; 0,66
Patrunjel	275,34; 330,23; 419,21; 621,05	3,50; 3,10; 1,20; 0,42

Marar	537,64; 609,89; 664,07	1,78; 1,03; 3,37
Leustean	311,49; 468,10; 507,09; 536, 99; 609,09; 665, 70	3.11; 1,01; 0,35; 0,39; 0,40; 1,63

Se poate afirma ca nu sunt diferentieri sensibile in spectrele de absorbtie electronica pentru extractele obtinute prin metoda clasica sau prin sonicare.

Fluxul tehnologic pentru obtinerea membranelor din copolimer etilen vinilacetat, este prezentat. Recepturile polimerice cu antioxidanți naturali obtinute în această etapă, au fost testate din punct de vedere al proprietăților fizico-mecanice

CONCLUZII

- S-a efectuat caracterizarea unui număr de 100 de extracte alcoolice din diferite plante folosind tehnica de chemiluminescență în regim izoterm, spectroscopia de absorbtie în IR și UV-Viz, precum și spectroscopia de fluorescență. Este previzuită o extindere a cercetarilor pentru aplicatii in alte domenii economice.
- Rezultatele obtinute evidentiază rolul determinant al structurilor polifenolice vegetale în obtinerea unor caracteristici antioxidative semnificative asupra unor substraturi organice, cu perspective deosebite atât în industria electrotehnică (capsaicina), cât și în industria ambalajelor alimentare (flavonoidele din extractele de *Salvia Officinalis*, *Petroselinum Crispum* și *Camellia Sinensis*).

Diseminarea rezultatelor

lucrări publicate sau trimise spre publicare:

1. S. Jipa, T. Zaharescu, W. Kappel, M. Lungulescu, R. Olteanu, Vegetal polyphenols as antioxidants in polymers, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **10**, 837-840 (2008).
2. T. Zaharescu, S. Jipa, W. Kappel, M. Bumbac, Radiation stability of poly(ethylenevinylacetate) stabilized with natural extract of rosemary. *Optoelectron. Adv. Mater., Rapid Commun.*, **2**, 450-452 (2008).
3. C. Dumitrescu, R. L. Olteanu, M. Bumbac, L. M. Gorghiu, Antioxidant effect of some flavonoids on organic substrate, *Rev. Chimie*, acceptată spre publicare.
4. D. A. Mariș, M. Mariș, S. Jipa, T. Zaharescu, W. Kappel, A. Mantsch, M. Lungulescu, Estimation of the Antioxidant Activity of Flavonoids by Isothermal Chemiluminescence Method, *Optoelectron. Adv. Mater., Rapid Commun.*, acceptată spre publicare, dec. 2008
5. S. Jipa, T. Zaharescu, W. Kappel, A. F. Danet, C. V. Popa, M. Bumbac, L. M. Gorghiu, M. A. Mariș, The effect of γ – irradiation the antioxidant activity of rosemary extract, *Rad. Phys. Chem.*, trimisă spre publicare.
6. T. Zaharescu, S. Jipa, D. Henderson, W. Kappel, D. A. Mariș, M. Mariș, Thermal and radiation resistance of stabilized LDPE, *Radiat. Phys. Chem*, trimisă spre publicare.
7. A.F. Dăneț, C.V. Popa, D. Ocnaru, T. Zaharescu, S. Jipa, A new chemiluminescent method for determination of total antioxidant activity of plant extract based on the system luminol/Co(II)/EDTA, *Revista de Chimie*, trimisă spre publicare.

lucrări prezentate la conferinte internaționale:

EXTRAS
din rapoartele fazelor pe anul 2009

Faza august 2009

Obiectivele fazei

- determinarea efectelor compoziției, a concentrației, a condițiilor termice de degradare și a naturii polimerului prin chemiluminescență, consum de oxigen și spectroscopie FT-IR;
- caracterizarea activității antioxidante a unor compuși puri prin chemiluminescență;
- stabilirea mecanismelor de stabilizare prin identificarea intermediarilor compușilor de stabilizare;
- teste microbiologice pentru evaluarea efectului antimicrobian al extractelor vegetale individuale, precum și a unor combinații ale acestora asupra unor diferite tipuri de tulpini microbiene;
- determinarea contribuției antioxidanților naturali la îmbunătățirea rezistenței la expuneri UV;
- stabilirea condițiilor de prelucrabilitate a polimerilor în prezența extractelor naturale.

Evaluarea eficienței de stabilizare a extractelor naturale a substraturilor polimerice folosite ca ambalaje în special în industria alimentară îmbracă forme diverse de abordare, specifice caracteristicilor funcționale pe care le determină.

Comportarea termică a materialelor polimerice aditivate a fost testată prin aplicarea metodelor de chemiluminescență, consum de oxigen și spectroscopie în domeniul infraroșu pe probe de polietilenă, polivinilacetat, polietilenă de înaltă masă moleculară, elastomer etilen – propilenic. Măsurătorile de intensitate de chemiluminescență au demonstrat capacitatea deosebită a extractelor de rozmarin de a preveni degradarea oxidativă a substraturilor aditivate. Parametrii cinetici, timp de inducție, energie de activare, viteză de degradare, au prezentat valori favorabile cu creșterea concentrației de la 0,25 la 1 %, ilustrând în acest fel, contribuția lor directă la mecanismul de blocare temporară a degradării matricilor polimerice. În figura 1 sunt prezentate curbele de variație a absorbanței caracteristice acumulării hidroperoxidilor.

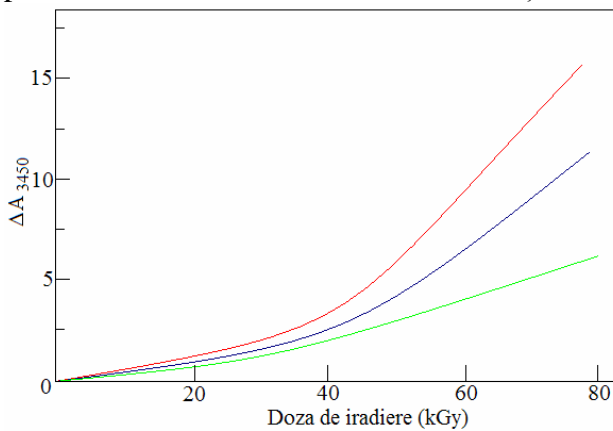


Figura 1. Variația intensității benzii de la 3450 cm^{-1} pentru EVA stabilizată cu extract de rozmarin la diferite concentrații.
(---) proba neaditivată;
(---) proba cu 0,25 % extract de rozmarin;
(---) proba cu 0,5 % extract de rozmarin.

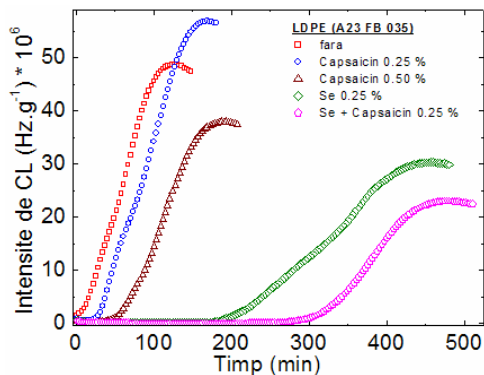


Figura 2.
Curbele de chemiluminescență trasate pentru probe de polietilenă în diferite stări de aditivare.

În figura 2 sunt prezentate curbele de chemiluminescență înregistrate la temperatura de 180°C pe polietilena stabilizată.

În contextul obținerii de materiale polimerice destinate ambajelor, materiale de înaltă stabilitate, au fost stabilite corelații între natura aditivului și cea a materialului polimeric de bază. S-a stabilit că o concentrație de 0,5 % din extractul de rozmarin determină o stabilizare avansată a materialelor polimerice investigate, ceea ce limitează, favorabil, consumul de extract.

Determinările de stabilitate, indiferent de metoda fizico-chimică aplicată, au condus la concluzia că extractele naturale adăugate materialelor polimerice induc o stabilizare avansată, chiar în condiții deosebit de grele de păstrare sau de degradare (figura 3).

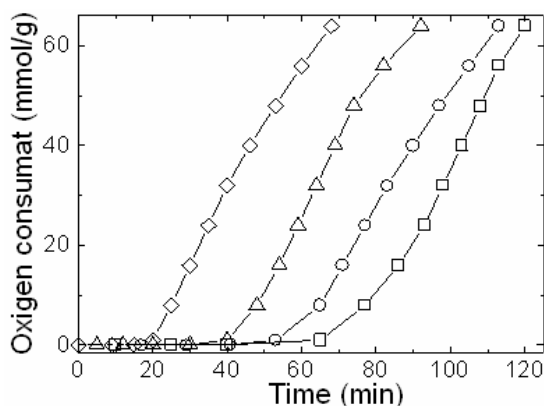


Figura 3.
Curbele de absorbție de oxigen pentru probe de elastomer etilen-propilenic aditivat cu rozmarin.
Temperatura de lucru: 170°C.
(◇) EPDM neaditivat; (Δ) EPDM cu 0,25 % rozmarin; (○) EPDM cu 0,50 % rozmarin; (□) EPDM cu 0,75 % rozmarin.

Factorii care determină eficiența de protecție a masei polimerului de către extractele naturale sunt: natura polimerului, natura antioxidantului ca și concentrația sa, condițiile de degradare: temperatură, timp de expunere. Toți acești factori contribuie la stabilirea valorilor specifice ale parametrilor cinetici caracteristici procesului de degradare.

În această etapă a proiectului, obligațiile contractuale au constat în elaborarea și optimizarea unei metode analitice pentru determinarea capacității antioxidante a unor compuși puri (acid galic, trolox, acid uric, quercetina, vitamina C și acidul cafeic).

Metoda studiată se bazează pe reacția de chemiluminescență a luminolului cu apă oxigenată în prezența ionilor de cobalt complexați cu EDTA. În aceste condiții se obține

un semnal de chemiluminescență care prezintă un platou într-un interval de timp de ordinul zecilor de secunde. La introducerea probei de analizat în amestecul de reacție, atunci când semnalul de chemiluminescență este pe platou, se obține o descreștere a acestuia, care este funcție de concentrația și de activitatea antioxidantului studiat.

În vederea optimizării parametrilor metodei de determinare s-a studiat influența concentrației și a volumului diferiților reactanți asupra semnalului analitic. S-a studiat, de asemenea și influența concentrației unor solvenți (alcool etilic și acetona) din proba lichidă analizată asupra semnalului de CL (figura 4).

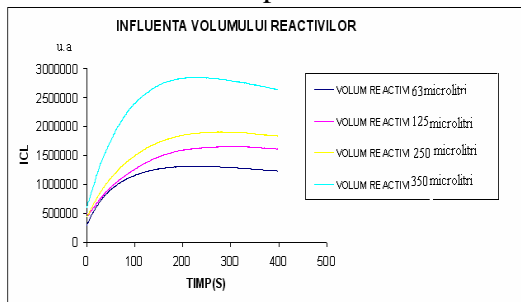


Figura 4.
Reprezentarea grafică a semnalului de CL în funcție de volumul total al reactivilor.

Folosind parametrii operaționali optimizați ai metodei analitice s-au trasat dreptele de calibrare pentru determinarea antioxidantilor puri studiați.

Au fost supuse atacului microbial probe de polietilenă de joasă densitate în care au fost încorporate diferite concentrații de extract de rozmarin (selectat în etapa precedentă ca fiind extractul natural cu cele mai bune calități antioxidante pentru care vor fi realizate experimentele ulterioare).

Partenerul INCERPLAST a sintetizat folii de polietilenă în care au fost înglobate următoarele concentrații de extract de rozmarin (RM): 0; 0,25; 0,5 și 1 % (v/v). O parte din aceste probe au fost supuse iradierii cu radiație gamma de către coordonatorul ICPE. Probele neiradiate și cele iradiate au fost supuse atacului microbial timp de maximum 50 zile cu următoarele tulpini microbiene: *Penicillium sp.*, *Aspergillus niger*, *Bacillus licheniformis*, *Candida lipolytica*.

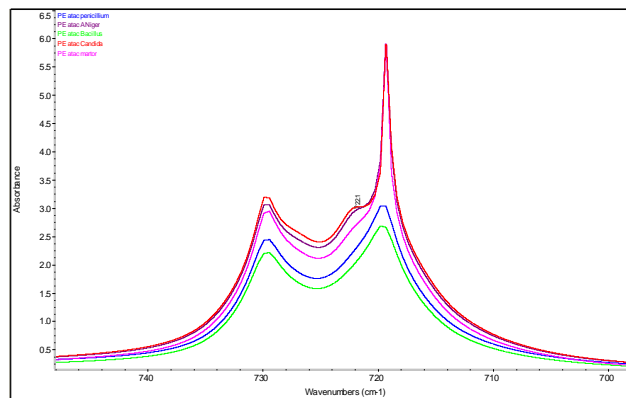


Figura 5.
Spectre FTIR înregistrate pe folii de PEJ D neiradiate după atac (30 zile) cu diverse tulpini microbiene.

Probele de polietilenă cu extract de rozmarin încorporat, neiradiate și iradiate, au fost analizate înainte și după atac microbian prin tehnici de microscopie (după 15, 30 și 50 zile), FTIR (după 30 zile) și DSC (după 30 zile).

Cunoscându-se natura radicalică a mecanismului de stabilizare, în această etapă a proiectului au fost identificați intermediari care contribuie la captarea radicalilor liberi generați în timpul degradării. Pentru aceste identificări s-au folosit tehnici foarte sensibile de atribuire structurală, spectroscopie electronică de spin și tehnica de reacție cu DPPH. S-au remarcat diferențe între diferiții radicali proveniți din amestecurile de stabilizare a antioxidanților naturali, ceea ce conduce la ideea că eficiența de stabilizare este o funcție directă de natura și de mărimea radicalilor. Pentru compararea rezultatelor s-au folosit și spectre de infraroșu care aduc date suplimentare în identificarea radicalilor implicați în acțiunea de prevenire a degradării oxidative a materialelor polimerice aditivate cu antioxidanți naturali. În figura 6 sunt prezentate spectrele RES ale principalilor componenți ale extractelor naturale din plante.

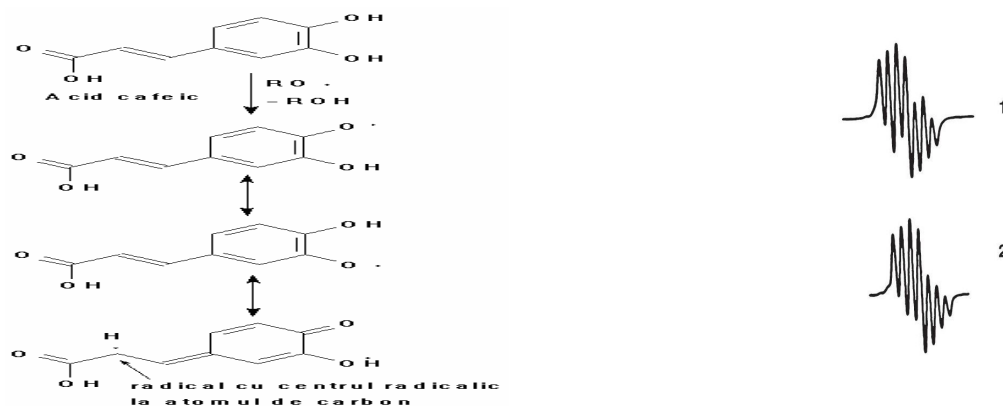


Figura 6. Spectre RES pentru acidul rosmarinic (1) și acidul cafeic (2)

În condițiile acțiunii radiațiilor solare asupra materialelor polimerice folosite ca ambalaje, este necesară cunoașterea comportării filmelor stabilizate cu antioxidanți naturali. În această etapă a proiectului am investigat efectul extractului de rozmarin asupra stabilității polietilenei de joasă densitate. S-a putut constata că aditivarea de acest tip mărește considerabil timpul de inducție a oxidării, ceea ce ne-a condus la interpretarea mecanismului de stabilizare prin schema de reacție în cascadă.

Pentru realizarea de materiale stabilizate, de mare performanță, în vederea producerii de ambalaje ecologice au fost testate diferite compoziții având la bază polietilena de joasă densitate, policlorura de vinil. În aceste materiale au fost adăugate în concentrații diferite (0,25, 0,50 și 1 %) extracte naturale obținute din plante.

Compozițiile obținute au fost testate din punct de vedere fizico-mecanic și al procesabilității. S-au stabilit concentrațiile optime de antioxidant pentru fiecare pereche polimer-stabilizator.

Realizarea unor produse de ambalare de înaltă stabilizare este un deziderat spre care companiile producătoare își îndreaptă atenția.

Folosirea cuplurilor de antioxidanți este o soluție practică folosită din ce în ce mai des. În cadrul proiectului nostru, această direcție este benefică datorită efectului de stabilizare avansată și a biocompatibilității materialului cu utilizatorului. Testele realizate pe cuplurile de antioxidanți: capsaicină/seleniu, rozmarin/acid cafeic și rozmarin/quercitină au demonstrat beneficiul pe care acest procedeu îl aduce în obținerea unor produse de înaltă calitate, deci de durabilitate ridicată. Prin efectele sinergice ale cuplurilor de stabilizatori investigate la concentrații mici, de 0,25 %, se pot obține efecte majore, de prelungire a timpului de inducție a oxidării de cel puțin 10 ori, ceea ce are repercursiuni directe și asupra produselor ambalate (produse alimentare)

În această etapă, pe baza rezultatelor obținute anterior, s-au efectuat lucrări privind împiedicarea degradării oxidative a polietilenei de joasă densitate la prelucrarea în topitură. S-au preparat trei tipuri de recepturi pe bază de polietilenă de joasă densitate, cu conținut de 0,25%, 0,5% și 0,75% în extract de rozmarin. În partea dedicată prelucrării polietilenei, lucrare prezintă diagramele stabilității termodinamice pentru prelucrarea în topitură a polietilenei de joasă densitate (considerată proba martor) și pentru cele trei recepturi PE1, PE2 și PE3. Se observă că valoarea cuplului activ este mica și nu diferă în privința probelor analizate, ceea ce presupune un consum energetic redus la prelucrare. De asemenea, în lucrare se prezintă parametrii de prelucrare prin extrudere-suflare și fluxul tehnologic pentru obținerea foliei de polietilenă de joasă densitate, cu și fără aditivi. Caracterizarea foliilor din polietilenă de joasă densitate (proba martor) și cu extract de rozmarin, a condus la lămurirea unor aspecte practice privind variația proprietăților mecanice în funcție de conținutul de extract de rozmarin și, mai ales, privind comportarea probelor după un tratament de îmbătrânire prin iradierea cu radiații gama.

Diseminarea rezultatelor

- lucrări publicate sau trimise spre publicare:

1. T. Zaharescu, S. Jipa, D. A. Mariș, M. Mariș și W. Kappel
Effects of rosemary extract on the radiation stability of UHMWPE
e-Polymers, no. 149 (2010)
2. T. Zaharescu, S. Jipa, D. J. Henderson, W. Kappel, D. A. Mariș și M. Mariș
Thermal and radiation resistance of stabilized LDPE
Radiat. Phys. Chem., 79, 375-378 (2010).
3. S. Jipa, T. Zaharescu, W. Kappel, A. F. Danet, C. V. Popa, M. Bumbac, L. M. Gorghiu, M. A. Mariș
The effect of γ – irradiation on the antioxidant activity of rosemary extract
Optoelectr. Adv. Mater., Rapid Commun., 3, 1315-1320 (2009).
4. M. Mariș, D. A. Mariș, S. Jipa, T. Zaharescu, L. M. Gorghiu, Radiation-protective potential of rosemary against effects of ionizing radiation

Revista de Chimie, **61**, 235-237 (2010).

5. E. Grosu, M. Rapa, T. Zaharescu, S. Jipa

The use of rosemary extract in stabilising polymeric materials

Materiale plastice, trimisa 2009

- lucrări prezentate la conferințe nationale sau internaționale:

Effect of natural antioxidants on the polyethylene structure and biodegradability,
Mihaela Badea, Elena Grosu, Iuliana Raut, Alexandru Chivulescu, Mihai Danila, Adina
Musuc, Victor Fruth prezentata la “*Current trends and advanced ellipsometric and XRD
techniques for the characterization of nanostructured materials*”, 26-28 iunie 2009,
Bucuresti, ROMANIA

1. T. Zaharescu, S. Jipa, D. A. Mariş, M. Mariş, W Kappel, Effects of Rosemary extract on the radiation stability of UHMWPE, MoDeSt 2008, Liège (Belgia), 7-11 septembrie 2008.
2. T. Setnescu, M. Lungulescu, E. Oprea, S. Jipa, D. Ilie, R. Setnescu, Antioxidative effect of *Salvia* and *Lonicera* extracts in thermal oxidation of PP as studied by chemiluminescence, MoDeSt 2008, Liège (Belgia), 7-11 septembrie 2008.
3. T. Zaharescu, S. Jipa, Henderson, W. Kappel, D. A. Mariş, M. Mariş, Thermal and radiation resistance of stabilized LDPE, IRaP 2008, Angra dos Reis (Brazilia), 12-17 octombrie 2008.
4. S. Jipa, T. Zaharescu, General view on the antioxidant activity in natural extracts of rosemary in polymer materials, Int. Conf. on Ecol. Mater. Technol., ECOMAT Bucureşti, 25-26 septembrie 2008.
5. S. Jipa, T. Zaharescu, W. Kappel, T. Setnescu, M. Lungulescu, A. Mantsch, M. Bumbac, R. Olteanu, L. M. Gorghiu, C. Dumitrescu, A. F. Dăneţ, C. V. Popa, Extract of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) as an radioprotective agent, Int. Conf. on Ecol. Mater. Technol., ECOMAT Bucureşti, 25-26 septembrie 2008.
6. M. Mariş, D. A. Mariş, M. A. Mariş, S. Jipa, T. Zaharescu, Survey of the medical applications of natural extracts, Int. Conf. on Ecol. Mater. Technol., ECOMAT Bucureşti, 25-26 septembrie 2008.
7. V. Dinoiu, L. Lungu, M. Savoiu, The fluorescence and UV-VIS spectra of some natural extracts, Int. Conf. on Ecol. Mater. Technol., ECOMAT Bucureşti, 25-26 septembrie 2008.
8. A. F. Danet, C.-V. Popa, A new flow injection methods for chemiluminescence determination of total antioxidant activity of plant extracts, Int. Conf. on Ecol. Mater. Technol., ECOMAT Bucureşti, 25-26 septembrie 2008.
9. A. Chivulescu, E. Ocnaru, M. C. Cheregi, M. Badea, Hydrogen peroxide scavenging activity evaluation of vegetal extracts by fluorimetric methods, Int. Conf. on Ecol. Mater. Technol., ECOMAT Bucureşti, 25-26 septembrie 2008.
10. E. Ocnaru, A. Chivulescu, M. Badea, Antioxidant activity evaluation of vegetale extracts by voltammetric methods, Int. Conf. on Ecol. Mater. Technol., ECOMAT Bucureşti, 25-26 septembrie 2008.
11. V. Dinoiu, L. Lungu, M. Savoiu, M. Voicescu, T. Zaharescu, S. Jipa, Antioxidant activity of some natural extracts obtained by ultrasound assisted extraction — 11-th Meeting of the European Society of Sonochemistry, ESS 11, 2008 June 1-5, La Grande Motte, France.
12. E. Grosu, T. Zaharescu, S. Jipa, E. Nemeş, M. Râpă, M. Stanică, The use of some natural antioxidants in obtaining of improved polymeric materials for medical applications, Conf. on European Medical Polymers, Belfast (Irlanda), 4-7 septembrie 2008
13. F. Danet, C.-V. Popa, Total Antioxidant Determination in Plant Extracts by FI Chemiluminescence Spectrometry using Luminol and Co(II) Catalyst in the Presence of a Chelating Agent, XIII International Symposium on Luminescence and Spectrometry. Analytical luminescence: new diagnostic tools in life sciences, food safety and cultural heritage, September 7-11, 2008, Bologna – Italy