

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

Rezumat teză

**Conducător științific:
prof.univ.dr.ing.ec. Dumitru Țucu**

ing.Dămăcuș Gabriel

1. NECESITATEA ȘI IMPORTANȚA TEZEI

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.

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

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.

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.

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 simple teste de gust sau miros.

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 simulanții 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 $\mu\text{g/kg}$.

3. STADIUL ACTUAL AL SISTEMELOR DE AMBALARE CU FOLIE LAMINARE DESTINAT PRODUSELOR AGROALIMENTARE

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 aceleași protecție alimentelor ambalate.

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 lucrări de tiraj redus.

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

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

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 poliuretatici.

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 = părți 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.

4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OPTIMIZAREA SISTEMELOR DE AMBALARE PENTRU ALIMENT ÎN CAZUL FOLOSIRII MASELOR PLASTICE

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.

Metodica. Pentru îndeplinirea obiectivului din acest capitol, au fost urmărite etapele prezentate în metoda generală, 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.

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.

Rezultatele experimentale ale determinării conținutului de AA în simulant alimentar sunt prezentate în anexele 2, 3, 4, 5, 6. Și centralizate în tabelul următor:

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

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

5.3.1. Principii. Considerații generale

Caracteristici fizico-chimice ale sistemelor de adezivi studiați au fost determinate cu ajutorul vâscozimetrului, 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

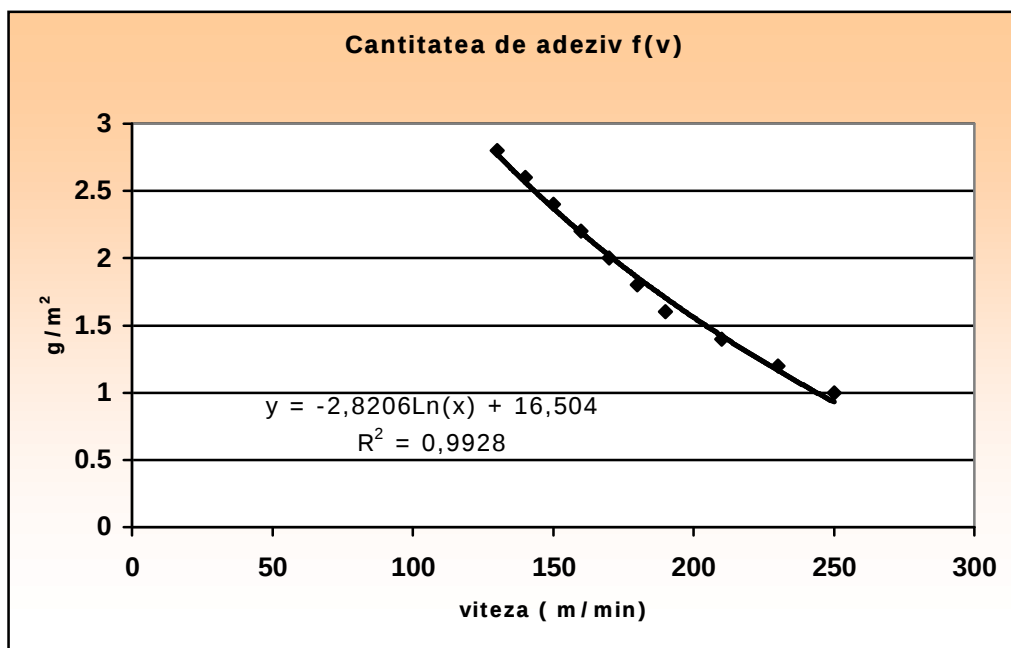
Masa izocianat dozată = 55,68 g; Masa polialcool dozată = 28,88 g

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.

Cantitatea de adeziv depusă pe film în funcție de viteza de lucru este reprezentată în graficul următor:



6. CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUȚII. PERSPECTIVE

Concluzii generale

- 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.
- 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.

- 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.

- Stocarea produsului laminat la temperaturi mai ridicate în spațiul de depozitare va ajuta la o mai bună reticulare a acestuia.

Contribuții

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 migrantilor, 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/m², pentru a avea o cantitate de migranți scăzută și o lipire perfectă.
- Adezivii de laminare ideali ar trebui să aibă 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 întârzierul 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

Perspective viitoare:

- 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.

Intocmit : drd.ing. Dămacuș Gabriel