



Universitatea POLITEHNICA din București
Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor



Rezumat

TEZĂ DE DOCTORAT

Materiale hibride, cu impact redus asupra mediului, pentru ambalaje din industria alimentară

Cuvinte cheie: *materiale hibride, polizaharide modificate structural, ambalaje, biodegradabilitate, compostabilitate;*

Conducător de doctorat:
Prof. dr. ing. Alexandra Banu

Doctorand:
Ing. Ghizdăreanu Andra-Ionela

București
2023

Abstract

Teza de doctorat intitulată "*Materiale hibride, cu impact redus asupra mediului, pentru ambalaje din industria alimentară*" aduce contribuții semnificative în cercetarea privind materialele biodegradabile, cu accent deosebit asupra aplicațiilor lor în industria alimentară. Teza cuprinde 8 capitole care evidențiază progresul realizat în acest domeniu și introduc abordări inovatoare pentru îmbunătățirea materialelor de ambalare. Teza începe cu o prezentare generală a stadiului actual al cercetărilor privind materialele compozite/hibride biodegradabile și aplicațiile lor în industria alimentară. Această analiză a ajutat la identificarea lacunelor și provocărilor, punând în evidență importanța cercetării realizate. În continuare, s-a dezvoltat un cadru conceptual care integrează aspecte teoretice și metodologice. Acest cadru a oferit o structură coerentă pentru abordarea problemei de cercetare, definind obiective specifice și stabilind criteriile de evaluare pentru filmele hibride bazate pe polizaharide modificate structural pentru utilizare în materiale de ambalaje. Sunt efectuate studii experimentale pentru a investiga efectul sursei materiei prime asupra proprietăților filmului și a adecvării lor pentru ambalare. Aceste concluzii au contribuit la selecția optimă a materiei prime pentru a fi utilizate în materiale de ambalare eficiente și durabile. Una dintre contribuțiile semnificative ale tezei a fost aplicarea hidrolizei enzimatică pentru modificarea structurii polizaharidelor, rezultând filme cu proprietăți îmbunătățite. Optimizarea parametrilor procesului de modificare structurală a polizaharidelor prin hidroliza enzimatică a dus la filme cu proprietăți superioare de formare și mecanice, oferind noi posibilități pentru ambalajele biodegradabile și sustenabile din industria alimentară. O altă contribuție remarcabilă s-a concentrat pe îmbunătățirea proprietăților filmelor hibride prin incorporarea pectinei hidrolizate din coji de citrice și a nanocristalelor de celuloză (CNC). Proprietățile structurale, stabilitatea, biodegradabilitatea și compostabilitatea acestor filme au fost evaluate, dezvăluindu-și potențialul pentru utilizare în soluții de ambalare sustenabile și prietenoase cu mediul.

Teza de doctorat privind "*Materiale hibride, cu impact redus asupra mediului, pentru ambalaje din industria alimentară*": prezintă contribuții originale, abordări inovatoare și perspective valoroase în dezvoltarea materialelor de ambalare biodegradabile și sustenabile. Cercetarea realizată deschide noi direcții pentru studii viitoare în acest domeniu, promovând practici prietenoase cu mediul în industria ambalajelor alimentare.

Cuprins

Lista abrevierilor

INTRODUCERE. CONTEXTUL ECONOMIC ȘI ȘTIINȚIFIC AL DOMENIULUI CERCETĂRII.....	3
PARTEA I STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL MATERIALELOR COMPOZITE BIODEGRADABILE CU APLICAȚII ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ	4
CAPITOLUL 1 STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII PRIVIND DEZVOLTAREA DE MATERIALE COMPOZITE BIODEGRADABILE	4
1.1 SURSELE REGENERABILE ȘI REINTEGRABILE PENTRU OBTINEREA DE MATERIALE BIODEGRADABILE	4
1.2 ETAPELE DE OBTINERE A MATERIALELOR BIODEGRADABILE STABILE DIN POLIZAHARIDE VEGETALE.....	4
1.3 ATRIBUTELE MATERIALELOR BIODEGRADABILE ÎN CEEA CE PRIVEȘTE STRESUL DE MEDIU ȘI ACUMULAREA DE DEȘEURI.....	5
1.4 MATERIALE HIBRIDE BIODEGRADABILE	5
1.5 MATERIALE COMPOZITE BIODEGRADABILE.....	6
1.6 TEHNICI DE OBTINERE	6
1.7 CONCLUZII PRIVIND STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRII ÎN DOMENIUL DEZVOLTĂRII FILMELOR COMPOZITE CU APLICAȚII ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ	6
CAPITOLUL 2 OBIECTIVELE CERCETĂRII, ELABORAREA MODELULUI CONCEPTUAL AL CERCETĂRII, PREZENTAREA ȘI DESCRIEREA METODELOR DE LUCRU ȘI A ECHIPAMENTELOR NECESARE ÎN ÎNDEPLINIREA OBIECTIVELOR	7
2.1 ENUNȚAREA PROBLEMEI DE CERCETARE, A CONTEXTULUI ȘI IMPORTANȚEI CERCETĂRII.....	7
2.2 OBIECTIVELE CERCETĂRII.....	7
2.3 MODELUL CONCEPTUAL AL CERCETĂRII	7
PARTEA A II - A CONTRIBUȚII ORIGINALE PRIVIND DEZVOLTAREA DE MATERIALE HIBRIDE BIODEGRADABILE CU APLICAȚII ÎN INDUSTRIA ALIMENTARĂ.....	8
CAPITOLUL 3 MATERIALE, METODE ȘI ECHIPAMENTE UTILIZATE ÎN CERCETARE	8
3.1 Metode de caracterizare a proprietăților filmelor.....	8
CAPITOLUL 4 CERCETĂRI ȘI STUDII EXPERIMENTALE PRELIMINARE PRIVIND EFECTUL SURSEI MATERIEI PRIME ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FILMULUI ȘI UTILIZAREA ACESTUIA ÎN PRODUCȚIA DE AMBALAJE ȘI SELECȚIA MATERIEI PRIME	8
4.1 METODA DE OBTINERE A FILMELOR	8
4.2 REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	9
4.2.1 Rezultate obținute în urma analizei proprietăților fizico-chimice și funcționale ale materiei prime	9
4.2.2 Rezultatele obținute în urma utilizării modelului Taguchi	9
4.3 CONCLUZII PARȚIALE.....	10
CAPITOLUL 5 CONTRIBUȚII ORIGINALE EXPERIMENTALE PRIVIND OPTIMIZAREA PARAMETRILOR PROCESULUI DE MODIFICARE STRUCTURALĂ PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR FILMOGENICE ȘI MECANICE ALE FILMELOR BIODEGRADABILE	11
5.1 ETAPELE PROCESULUI DE MODIFICARE STRUCTURALĂ.....	11
5.2 OPTIMIZAREA PROPRIETĂȚILOR MECANICE FOLOSIND RSM CU PROIECTAREA EXPERIMENTALĂ BBD.....	11
5.3 CARACTERIZAREA FILMELOR HIBRIDE OBTINUTE ÎN CONDIȚII OPTIMIZATE ȘI EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR LOR	11
5.4 REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	11
5.4.1 Optimizarea parametrilor procesului de modificare structurală folosind RSM și BBD.....	11
5.4.2 Rezultatele obținute în urma evaluării proprietăților filmului AHO în condiții optime comparativ cu filmul AN.....	14
5.5 CONCLUZII PARȚIALE.....	15
CAPITOLUL 6 CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBTINEREA DE FILME DIN POLIZAHARIDE MODIFICATE STRUCTURAL	16
6.1 MODIFICAREA STRUCTURALĂ A ALTOR POLIZAHARIDE MAJORE	16
6.2 METODA DE OBTINERE A FILMELOR DIN POLIZAHARIDE MODIFICATE STRUCTURAL.....	16
6.3 ANALIZA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE A PRODUSELOR REZULTATE ÎN URMA PROCESULUI DE MODIFICARE STRUCTURALĂ	16
6.4 CARACTERIZAREA PROPRIETĂȚILOR FILMELOR DIN POLIZAHARIDE MODIFICATE STRUCTURAL	16
6.5 REZULTATE ȘI DISCUȚII.....	16
6.6 ANALIZA PROPRIETĂȚILOR FIZICO-CHIMICE A PRODUSELOR REZULTATE	16
6.7 OPTIMIZAREA FILMELOR DIN POLIZAHARIDE MODIFICATE STRUCTURAL	17

6.8 CONCLUZII PARȚIALE	17
CAPITOLUL 7 CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND ÎMBUNĂTĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR FILMELOR AHO FOLOSIND CA MATERIALE DE RANFORSARE ALTE POLIZAHARIDE MODIFICATE STRUCTURAL. CONTRIBUȚII ORIGINALE	18
7.1 METODA DE OBTINERE A FILMELOR RANFORSATE - PROIECTAREA PLANURILOR EXPERIMENTALE	18
7.2 STUDIU COMPARATIV AL PROPRIETĂȚILOR FILMELOR HIBRIDE RANFORSATE	18
7.3 CARACTERIZAREA PROPRIETĂȚILOR FILMELOR HIBRIDE RANFORSATE	18
7.4 PREZENTAREA REZULTATELOR EXPERIMENTALE. EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR FILMELOR HIBRIDE RANFORSATE.....	18
7.5 ANALIZA PROPRIETĂȚILOR REOLOGICE, HIGROSCOPICE ȘI DE BARIERĂ A FILMELOR HIBRIDE RANFORSATE	18
7.5.1 Caracterizarea proprietăților asociate cu procesul de fabricație și de reologie.....	19
7.5.2 Caracterizarea proprietăților higroscopice.....	19
7.5.3 Caracterizarea proprietăților de barieră	19
7.5.4 Caracterizarea proprietăților legate de mecanică și rezistență	20
7.6 EVALUAREA STABILITĂȚII TERMICE A FILMELOR HIBRIDE BIOPOLIMERICE	20
7.6.1 Analiza DMA	20
7.6.2 Analiza DSC.....	20
7.6.3 Analiza TGA.....	20
7.7 EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR STRUCTURALE ALE FILMELOR HIBRIDE RANFORSATE.....	20
7.7.1 Analiza FTIR.....	20
7.7.2 Caracterizare SEM	20
7.8 EVALUAREA PROPRIETĂȚILOR LEGATE DE DURABILITATE ȘI STABILITATE A FILMELOR HIBRIDE RANFORSATE PRIN UTILIZAREA DE METODE STANDARDIZATE	21
7.8.1 Teste de îmbătrânire accelerată și de stabilitate - ASLT.....	21
7.8.2 Rezistența la UV	22
7.9 EVALUAREA BIODEGRADABILITĂȚII ȘI COMPOSTABILITĂȚII FILMELOR HIBRIDE RANFORSATE PRIN UTILIZAREA DE METODE STANDARDIZATE	23
7.9.1 Determinarea proprietăților de siguranță și compatibilitate cu mediul - Test de migrare	23
7.9.2 Compostabilitatea filmelor hibride ranforsate	23
7.9.3 Biodegradabilitatea filmelor hibride ranforsate.....	23
CAPITOLUL 8 CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PROPRII ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE ÎN DOMENIUL MATERIALELOR HIBRIDE	24
CONTRIBUȚII PROPRII.....	24
LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE.....	25
BIBLIOGRAFIE	26

Introducere. Contextul economico științific al domeniului cercetării

În industria alimentară, un deziderat major a fost întotdeauna utilizarea materialelor și a metodelor de ambalare pentru a minimiza pierderile de alimente și pentru a furniza produse alimentare sigure și sănătoase.

Polimerii care sunt folosiți pe scară largă pentru ambalarea alimentelor și băuturilor sunt polimeri petrochimici (cunoscuți ca materiale plastice), care s-au impus datorită performanțelor ridicate și costurilor reduse. Conform lui Rhim et al. [1], aproximativ 40% din producția globală de plastic este utilizată în industria ambalajelor, din care jumătate este utilizată pentru ambalarea alimentelor.

Utilizarea materialelor plastice în ambalarea alimentelor duce la apariția unor efecte negative asupra mediului, dintre care cele mai importante sunt: aruncarea acestor materiale după utilizare, în sol sau ape, generând deșeuri, din cauza faptului că se acordă prea puțină atenție reciclării; lipsa unor spații adecvate pentru depozitarea deșeurilor din plastic, produse în special în sectorul alimentar, în zonele cu orașe foarte populate; poluarea mediului cu deșeuri din plastic, degradate într-un timp îndelungat; producția de materiale de ambalaj din petrol nu poate fi regenerată.

Studiile arată că stabilitatea polimerilor fosili în contact cu factorii de mediu, cu substanțele chimice, cu microorganismele și cu umiditatea a dus la o acumulare masivă de deșeuri de plastic la nivel mondial, cu o creștere alarmantă de 8,4% în fiecare an. Produsele de ambalare cu durată scurtă de viață și aplicațiile în care materialele plastice sunt utilizate pentru o perioadă scurtă de timp sunt cele mai îngrijorătoare, deoarece materialele plastice se dezintegrează în particule microscopice mai mici de 5 mm, care reprezintă până la 30% din toate deșeurile de plastic și ajung în ecosistemele terestre și acvatice, afectând întregul lanț trofic [2].

Dezvoltarea materialelor de ambalare durabile și biodegradabile, realizate din surse sustenabile (deșeuri de biomasă, deșeuri de origine animală din industrie, carbohidrați, amidon, grăsimi și uleiuri vegetale, bacterii), este imperios necesară, în principal pentru a se renunța la utilizarea resurselor naturale fosile, pentru rezolvarea problemei poluării mediului cu materiale plastice persistente și pentru a conserva energia și mediul.

O soluție pentru reducerea impactului negativ pe care industria ambalajelor îl are asupra mediului este utilizarea polimerilor naturali. Polimerii biodegradabili, pentru a fi utilizați în ambalaje, trebuie să îndeplinească anumite cerințe: calitate senzorială adecvată produsului ambalat; proprietăți de barieră ridicate; proprietăți mecanice îmbunătățite; stabilitate microbiană ridicată; lipsa substanțelor toxice; lipsa riscurilor pentru sănătate; caracter nepoluant; ușurință în producția industrială și costuri reduse [3]. Materialele plastice convenționale sunt utilizate în diverse sectoare. Aproximativ 95-99% din materialele plastice sunt confecționate din surse neregenerabile, cum ar fi polimerii sintetici derivați din combustibili fosili, produși de industriile petrochimice. Aceste produse sintetice sunt folosite într-o gamă largă, inclusiv în sectorul aparatelor medicale, al materialelor de construcție și al ambalajelor. În prezent, se știe că aproximativ 40% din polimerii sintetici produși anual sunt utilizați pentru ambalaje alimentare [4]. Cererea de ambalaje crește proporțional cu dezvoltarea industriei alimentare. Materialele plastice convenționale pe bază de petrol au susținut industria alimentară la niveluri înalte, dar nu sunt biodegradabile, ceea ce a creat probleme serioase de mediu, cum ar fi amenințarea vieții acvatice și degradarea calității aerului.

Prin urmare, polimerii biodegradabili, sub forma de materiale compozite provenind din surse sustenabile, sunt frecvent studiați și folosiți ca alternative pentru înlocuirea maselor plastice

pe bază de polimeri sintetici precum și pentru a rezolva problemele actuale cauzate de poluarea cu plastic [5].

Partea I Stadiul actual al cercetării în domeniul materialelor compozite biodegradabile cu aplicații în industria alimentară

Capitolul 1 Stadiul actual al cercetării privind dezvoltarea de materiale compozite biodegradabile

1.1 Sursele regenerabile și reintegrabile pentru obținerea de materiale biodegradabile

Sursele regenerabile și reintegrabile care pot fi utilizate pentru obținerea de materiale hibride includ, printre altele, derivați proveniți din:

Plante și arbori: Materialele vegetale, cum ar fi lemnul, paiele, cojile de nuci, fibrele vegetale etc., pot fi utilizate pentru a produce materiale hibride [6].

Biomasă: Deșeurile agricole și forestiere, cum ar fi tulpinile de porumb, tulpinile de floarea-soarelui, paiele de grâu etc., pot fi transformate în materiale prin procese de biorafinare [7, 8, 9].

Alge: Algele pot fi utilizate pentru a produce filme, cum ar fi agaroză sau alginatul, care pot fi apoi utilizate în materiale hibride [10, 11].

Microorganisme: Microorganismele pot fi ingenioase în producerea de biopolimeri, cum ar fi polihidroxialcanoatii (PHA), care poate fi obținut din bacterii precum *Cupriavidus necator* sau *Bacillus subtilis* [12, 13].

Deșuri alimentare: Materialele reziduale din industria alimentară, cum ar fi cojile de fructe și legume sau resturile de pește, pot fi valorificate pentru a produce biopolimeri și apoi utilizate în materiale hibride [14, 15, 16].

Polizaharidele: cum ar fi amidonul, pectina, celuloza, hemiceluloza și chitina, pot fi obținute din surse regenerabile, cum ar fi cartofii, fructele, lemnul sau algele, și pot fi combinate cu alte materiale pentru a forma materiale hibride [17, 18].

Proteinele: cum ar fi colagenul sau elastina, pot fi, de asemenea, utilizate pentru a forma materiale hibride prin combinarea cu alte componente sintetice sau naturale [19, 20].

1.2 Etapele de obținere a materialelor biodegradabile stabile din polizaharide vegetale

Pentru a obține filme stabile din polizaharide vegetale, este necesară separarea lanțurilor de polimeri și legarea fragmentelor rezultate. Procesul de obținere a filmelor din polizaharide vegetale implică, de obicei, următoarele etape:

- *Extracția polizaharidelor:* Polizaharidele sunt extrase din surse vegetale, cum ar fi coaja de fructe sau legume, semințe, tulpini etc. Acest proces poate implica spălarea, zdrobirea, extracția cu solvenți sau alte metode de prelucrare pentru a elibera polizaharidele din matricea vegetală.
- *Obținerea unei soluții filmogenice:* Polizaharidele extrase sunt adesea insolubile în apă, astfel încât sunt necesare etape suplimentare pentru a le dispersa într-un solvent adecvat. De obicei, se folosesc solvenți precum apa, acizii, soluții alcaline sau alți solvenți organici.
- *Fragmentarea lanțurilor polizaharidice:* Lanțurile polizaharidice sunt apoi fragmentate prin diverse metode, cum ar fi hidroliza enzimatică sau chimică, tratamentul termic, tratamentul chimic sau tratamentul mecanic. Acest proces de fragmentare are ca rezultat molecule mai mici/ lanț polimeric mai scurt care pot interacționa și se pot lega între ele.
- *Formarea filmului:* Fragmente de polizaharide rezultate sunt apoi dispersate într-un mediu adecvat, cum ar fi apa sau un solvent organic, și se aplică o tehnică de formare a filmului. Aceasta poate implica turnarea soluției pe o suprafață plană și evaporarea solventului sau utilizarea unor tehnici specifice, cum ar fi uscarea prin îngheț sau extrudarea.

- *Stabilizarea filmului:* Pentru a obține filme stabile, pot fi necesare etape suplimentare de tratament, cum ar fi uscarea, tratamentul termic sau tratamentul cu agent de întărire, pentru a asigura coeziunea și rezistența filmului rezultat.

De asemenea, poate fi necesară adăugarea altor compuși, cum ar fi plastifianții sau agenții de întărire, pentru a îmbunătăți proprietățile filmului rezultat [21, 22, 23, 24].

1.3 Atributele materialelor biodegradabile în ceea ce privește stresul de mediu și acumularea de deșeuri

Un material hibrid trebuie să îndeplinească următoarele proprietăți în ceea ce privește stresul de mediu și acumularea de deșeuri:

Biodegradabilitatea

Materialul trebuie să fie biodegradabil, ceea ce înseamnă că poate fi descompus în mod natural și rapid în substanțe mai simple sub influența factorilor biologici din mediu. Acest lucru este esențial pentru a evita acumularea deșeurilor pe termen lung și pentru a permite ca materialul să fie reintegrat în ciclul natural al substanței.

Reducerea impactului asupra mediului

Materialul hibrid ar trebui să aibă un impact redus asupra mediului în toate etapele ciclului său de viață, inclusiv în producție, utilizare și eliminare. Acest lucru poate fi realizat prin utilizarea de surse regenerabile și durabile, precum și prin reducerea consumului de resurse naturale și a emisiilor de carbon asociate cu producția și utilizarea materialului.

Reducerea la minimum a generării de deșeuri

Materialul ar trebui să fie proiectat astfel încât să reducă la minimum generarea de deșeuri în timpul producției și utilizării sale. Aceasta poate include utilizarea unor procese de producție eficiente, reducerea deșeurilor de materiale și evitarea utilizării substanțelor toxice sau greu de reciclat.

Reciclabilitatea sau compostabilitatea

Materialul hibrid ar trebui să fie conceput astfel încât să permită reciclarea sau compostarea eficientă după utilizare. Reciclarea ar implica colectarea și transformarea materialului în noi produse sau componente, în timp ce compostarea ar permite descompunerea acestuia într-un mediu controlat și utilizarea rezultatului ca îngrășământ organic. Aceste abordări ar contribui la evitarea acumulării de deșeuri și la utilizarea eficientă a materialului utilizat.

În general, dezvoltarea unui material hibrid cu proprietăți ecologice și de reducere a deșeurilor necesită o abordare integrată, luând în considerare atât alegerea de surse regenerabile, cât și optimizarea proceselor de producție și a utilizării materialelor pentru a minimiza impactul asupra mediului și generarea de deșeuri [25, 26, 27].

1.4 Materiale hibride biodegradabile

Materialele hibride obținute din surse naturale, de obicei din diverse produse agricole, cum ar fi polizaharidele (amidonul și celuloza), proteinele sau trigliceridele (uleiurile vegetale), sunt biodegradabile și pot juca un rol considerabil în diminuarea problemelor de mediu cauzate de folosirea materialelor polimerice. Polimerii biodegradabili pot fi obținuți prin biosinteză bacteriană din materiale naturale, cum ar fi poliesterii din polizaharide, sau prin sinteze chimice din materiale naturale regenerabile, de exemplu poliesterii obținuți prin fermentarea amidonului [28].

Biopolimerii pot fi clasificați în funcție de procesul de producție și de sursa lor și pot avea proprietăți similare cu cele ale biopolimerilor sintetici. Există trei grupe principale de biopolimeri iar această clasificare poate fi descrisă după cum urmează:

- Polimeri obținuți cu ajutorul microorganismelor, cum ar fi celuloza bacteriană sau PHA-urile derivate din substrat;

- Polimeri sintetizați printr-un proces clasic de polimerizare din monomeri bioregenerabili, cum ar fi acidul lactic, alcoolul etilen-vinilic (EVOH), alcoolul polivinilic (PVA) sau pe bază de petrol;
- Polimeri derivați din diverse materii prime durabile, cum ar fi proteinele (zeină, gluten, proteină din zer, proteină din soia și caseina) și polizaharidele (celuloză, pectină, amidon și CTS), care au devenit de interes major în ultimii ani.

1.5 Materiale compozite biodegradabile

Compozitele sunt materiale formate din mai multe materiale componente ce oferă caracteristici chimice și fizice unice și considerabile atunci când sunt integrate, furnizând astfel un material cu caracteristici diferite, compoziția sa constând în elemente constitutive individuale ce rămân separate și distincte în structură. Un material compozit biodegradabil poate fi format dintr-o matrice naturală ca fază continuă și dintr-o fază dispersată sau de întărire. Aceste caracteristici pot face materialele compozite biodegradabile o alternativă atractivă pentru materialele tradiționale, din motive ecologice și de durabilitate [29].

Materialele compozite pot fi împărțite în trei tipuri principale, în funcție de morfologia lor:

- compozite laminare sunt compuse din mai multe straturi de material dispuse într-o structură specifică, în care fiecare strat este legat de celelalte prin intermediul unei matrice de legătură simplă;
- compozite fibroase sunt alcătuite din fibre armate care sunt încorporate într-o matrice simplă, numită și matrice ranforsată. Fibrele pot fi din diverse materiale, cum ar fi sticlă, carbon sau ceramică;
- compozite particulare conțin particule dispersate într-o matrice mixtă. Aceste particule pot fi de diverse dimensiuni și forme și pot fi realizate din materiale precum ceramica sau metale.

1.6 Tehnici de obținere

Filmele subțiri din materiale plastice sunt utilizate într-o gamă largă de aplicații, de la ambalajele alimentare și farmaceutice la electronice și dispozitive optice. În ultimele decenii, cercetătorii au dezvoltat o serie de tehnici de obținere a filmelor, care implică utilizarea diferitelor metode de prelucrare a materialelor. Aceste tehnici includ turnarea cu solvent, turnarea urmată de compresie, acoperirea prin împrăștiere, acoperirea prin pulverizare, acoperirea prin imersare și depunerea electrostatică strat cu strat. Fiecare tehnică are avantajele și dezavantajele sale, iar alegerea tehnicii potrivite depinde de proprietățile dorite ale filmului și de cerințele aplicației. Prin urmare, este important să se înțeleagă procesele implicate în fiecare tehnică și cum acestea pot influența proprietățile filmului rezultat.

1.7 Concluzii privind stadiul actual al cercetării în domeniul dezvoltării filmelor compozite cu aplicații în industria alimentară

Cercetarea în domeniul filmelor compozite pentru industria alimentară a avansat, evidențiind avantajele și dezavantajele acestor materiale. Filmele compozite pe bază de polizaharide, precum amidonul și pectina, prezintă avantaje precum biodegradabilitatea, reutilizabilitatea și siguranța alimentară. Hidroliza enzimatică a polizaharidelor complexe poate îmbunătăți proprietățile acestora, inclusiv structura și proprietățile de barieră. Utilizarea enzimelor în locul acizilor prezintă avantaje, cum ar fi puritatea crescută și eficiența procesului. Filmele compozite pe bază de polizaharide pot fi ecologice, biodegradabile și pot fi utilizate în ambalaje alimentare. Hidroliza enzimatică a amidonului și pectinei poate îmbunătăți proprietățile filmelor, inclusiv textura, proprietățile de barieră și viteza de dezintegrare. Această abordare reprezintă o direcție promițătoare pentru dezvoltarea de materiale compozite în industria alimentară.

**Capitolul 2 Obiectivele cercetării, elaborarea modelului conceptual al cercetării,
prezentarea și descrierea metodelor de lucru și a echipamentelor necesare în îndeplinirea
obiectivelor**

2.1 Enunțarea problemei de cercetare, a contextului și importanței cercetării

Scopul principal al tezei de doctorat intitulată "Materiale hibride, cu impact redus asupra mediului, pentru ambalaje din industria alimentară" este de a proiecta, obține, caracteriza și optimiza materiale (compozite) hibride pe bază de polizaharide modificate enzimatic. Filmele au potențial ridicat de a fi utilizate ca ambalaje în industria alimentară și pot prezenta un impact redus asupra mediului datorită unei posibile biodegradabilități și compostabilități ridicate.

2.2 Obiectivele cercetării

Obiectivul general al tezei de doctorat este de a proiecta, obține, caracteriza și optimiza materiale hibride pe bază de polizaharide modificate structural având potențial de utilizare ca ambalaje biodegradabile și compostabile în industria alimentară, prin identificarea și utilizarea de surse regenerabile de polizaharide, optimizarea procesului tehnologic de modificare a structurii acestora prin hidroliza enzimatică și dezvoltarea unui material hibrid cu proprietăți fizice, structurale, optice și mecanice mai bune decât matricea nativă, cu o durată de depozitare și stabilitate corespunzătoare, reducând impactul asupra mediului. Teza de doctorat își propune să atingă *Obiectivul general* prin intermediul a 7 obiective specifice.

2.3 Modelul conceptual al cercetării

Modelul conceptual urmat este reprezentat în fig.2.1:

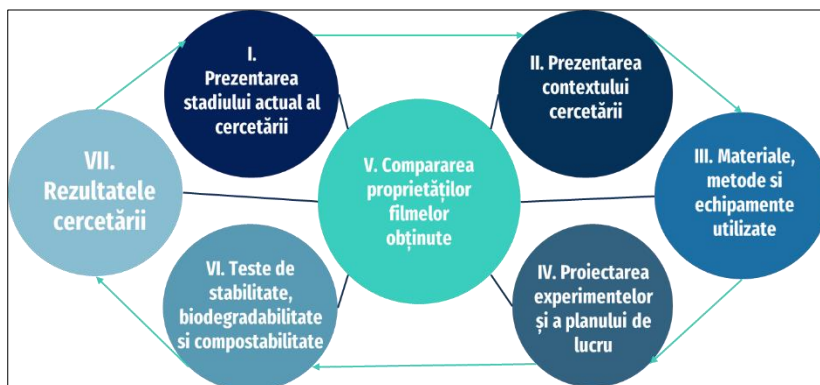


Figura 2.1. Model conceptual al cercetării

Proiectarea experimentelor și a planului de cercetare sunt prezentate în figura 2.2:

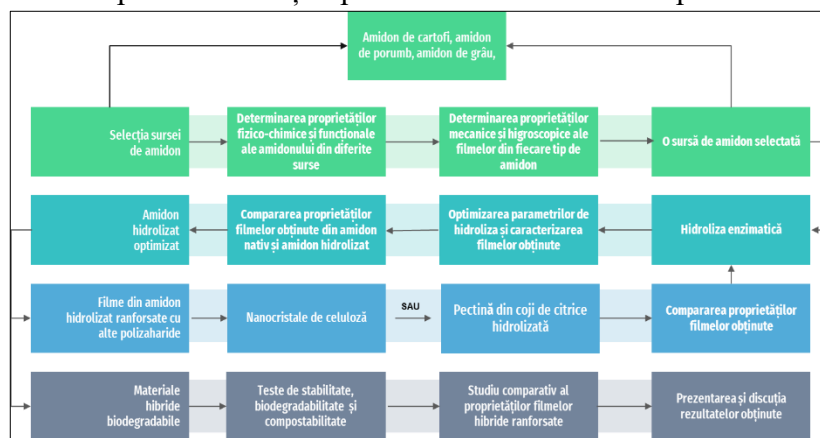


Figura 2.2. Plan de cercetare

**Partea a II - a Contribuții originale privind dezvoltarea de materiale hibride
biodegradabile cu aplicații în industria alimentară**

Capitolul 3 Materiale, metode și echipamente utilizate în cercetare

În acest capitol sunt oferite informații detaliate cu privire la materialele utilizate, metodele de cercetare aplicate și echipamentele folosite în realizarea cercetării experimentale privind dezvoltarea de materiale hibride pe bază de polizaharide modificate enzimatic.

3.1 Metode de caracterizare a proprietăților filmelor

Pentru a determina toate proprietățile filmelor hibride pe bază de polizaharide, s-au folosit metode analitice, cum ar fi metodele morfologice, spectrofotometrice și gravimetrice. Cercetările experimentale s-au desfășurat în cadrul laboratorului echipei 12 - Compozite și Nanocompozite Polimerice, ICECHIM. O gamă largă de tehnici analitice au fost utilizate pentru a evalua o serie de caracteristici ale filmelor hibride, inclusiv proprietățile termice, structurale, mecanice, de barieră, de siguranță, de protecție, de aspect, de interacțiune cu simulanzii alimentari, de procesare, de reologie, de culoare, de durabilitate, de deformare și de stabilitate.

**Capitolul 4 Cercetări și studii experimentale preliminare privind efectul sursei materiei
prime asupra proprietăților filmului și utilizarea acestuia în producția de ambalaje și
selecția materiei prime**

În procesul de obținere a filmului, selecția sursei de amidon este o decizie crucială care poate influența calitatea produsului final. Pentru a obține filme de înaltă calitate din amidon de grâu, de cartof și de porumb, s-au realizat planuri experimentale pentru fiecare sursă folosind modelul Taguchi cu 3 variabile și 3 niveluri. Aceste variabile (cantitatea de amidon, raportul glicerină/amidon și concentrația de CH_3COOH) au fost ajustate pentru a obține cele mai bune rezultate. Metoda de proiectare experimentală identifică factorii de influență și interacțiunile acestora pentru a îmbunătăți răspunsul urmărit. Rezultatele experimentelor ajută la selectarea optimului pentru fiecare sursă de amidon și la compararea filmelor de amidon din diferite surse în funcție de alte proprietăți.

4.1 Metoda de obținere a filmelor

Filmul din amidon a fost preparat prin metoda de turnare descrisă de Beer-Lech, K.J., [30], cu modificări minore, folosind amidon, glicerină (ca plastifiant) și CH_3COOH (fig.4.1).

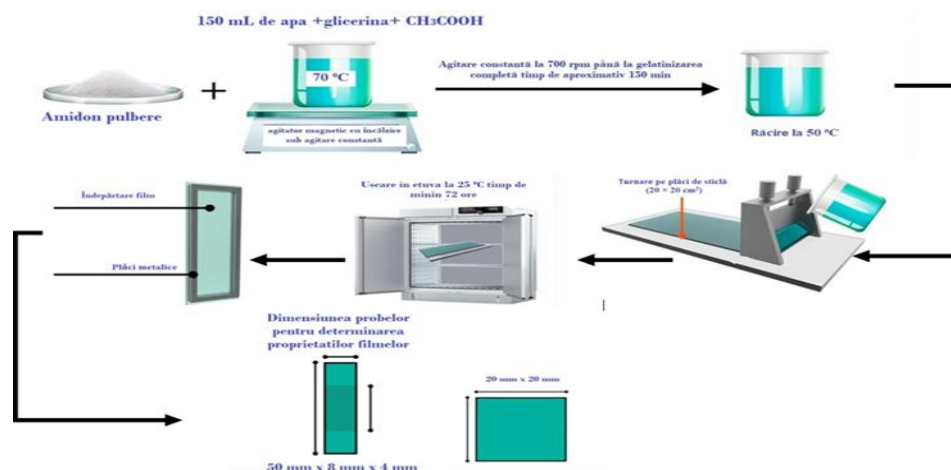


Figura 4.1. Schema etapelor de lucru necesare în vederea obținerii filmelor (adaptată conform Lu, X., (2022)) [Error! Bookmark not defined.]

4.2 Rezultate și discuții

4.2.1 Rezultate obținute în urma analizei proprietăților fizico-chimice și funcționale ale materiei prime

Analiza proprietăților fizico-chimice și funcționale ale diferitelor surse de amidon este esențială în producția de filme pentru ambalaje alimentare. Aceste proprietăți sunt importante în determinarea sursei de amidon potrivite pentru a obține un film cu proprietăți optime.

4.2.2 Rezultatele obținute în urma utilizării modelului Taguchi

Mai jos, sunt prezentate rezultatele modelului Taguchi pentru fiecare sursă de amidon - cartof, grâu și porumb. Obiectivul a fost de a optimiza procesul de obținere a filmului de amidon și de a identifica cele mai bune combinații de variabile independente pentru a obține proprietăți îmbunătățite ale filmelor.

4.2.2.1 Optimizarea filmelor din amidon de cartofi

Analiza statistică a rezultatelor experimentale - Pe baza rezultatelor se determină variabilele independente optime ale obținerii filmelor din amidon din cartof cu glicerină și CH_3COOH cu o rezistență la tracțiune maximă. Aceste condiții optime sunt o cantitate de 15 g de amidon din cartof, un raport glicerină:amidon de 1:1 și o concentrație de 0,25 M de CH_3COOH . În fig.4.1 sunt prezentate epruvetele din filmele pe bază de amidon de cartof realizate pentru determinarea încercărilor mecanice.



Figura 4.1. Epruvete din filmele pe bază de amidon de cartof realizate pentru determinarea încercărilor mecanice

4.2.2.2 Optimizarea filmelor din amidon de grâu

Analiza statistică a rezultatelor experimentale - Pe baza rezultatelor se determină variabilele independente optime ale obținerii filmelor din amidon din grâu, acestea sunt: cantitate amidon din grâu 20 g, raport glicerină:amidon 1:3, și concentrație de CH_3COOH de 0,50 M. În fig.4.2 sunt prezentate epruvetele din filmele pe bază de amidon de grâu realizate pentru determinarea încercărilor mecanice.

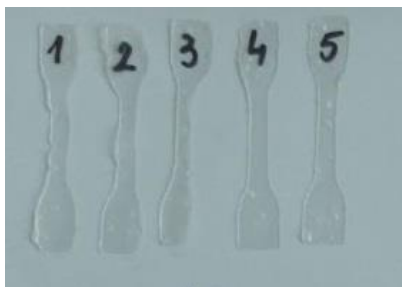


Figura 4.2 Epruvete din filmele pe bază de amidon de grâu realizate pentru determinarea încercărilor mecanice

4.2.2.3 Optimizarea filmelor din amidon de porumb

Analiza statistică a rezultatelor experimentale

În urma analizei rezultatelor, nivelurile optimizate sunt $A_2B_1C_1$ pentru obținerea de filme din amidon de porumb cu glicerină și CH_3COOH cu rezistență superioară la tracțiune. Acestea

presupun utilizarea a 20 g de amidon de porumb, un raport glicerină: amidon de 1:2 și o concentrație de CH_3COOH de 0,50 M. În fig 4.3 sunt prezentate epruvete din filmele pe bază de amidon de porumb realizate pentru determinarea încercărilor mecanice.



Figura 4.3 Epruvete din filmele pe bază de amidon de porumb realizate pentru determinarea încercărilor mecanice

4.3 Concluzii parțiale

Analiza fizico-chimică și funcțională a filmelor pe bază de amidon a arătat că amidonul de porumb are avantaje în ceea ce privește umiditatea, absorbția de apă, solubilitatea și proprietățile mecanice. Acesta a prezentat un conținut mai scăzut de umiditate și absorbție de apă, precum și o solubilitate mai mică în comparație cu amidonul de cartof și de grâu. În plus, filmele din amidon de porumb au avut o structură compactă și uniformă, oferind o calitate mai bună. Proprietățile mecanice ale acestor filme sunt, de asemenea, superioare față de cele realizate din alte tipuri de amidon. În urma acestor constatări, s-a putut concluziona că amidonul de porumb este cel mai potrivit pentru utilizarea în filmele alimentare, mai ales în aplicații de ambalare a alimentelor, unde proprietățile mecanice și de barieră sunt cruciale.

Capitolul 5 Contribuții originale experimentale privind optimizarea parametrilor procesului de modificare structurală pentru îmbunătățirea proprietăților filmogenice și mecanice ale filmelor biodegradabile

5.1 Etapele procesului de modificare structurală

Hidroliza enzimatică a fost efectuată în conformitate cu metoda descrisă de Kong, H., (2018), cu ușoare modificări folosind α -amilaza, (*Bacillus amyloliquefaciens*).

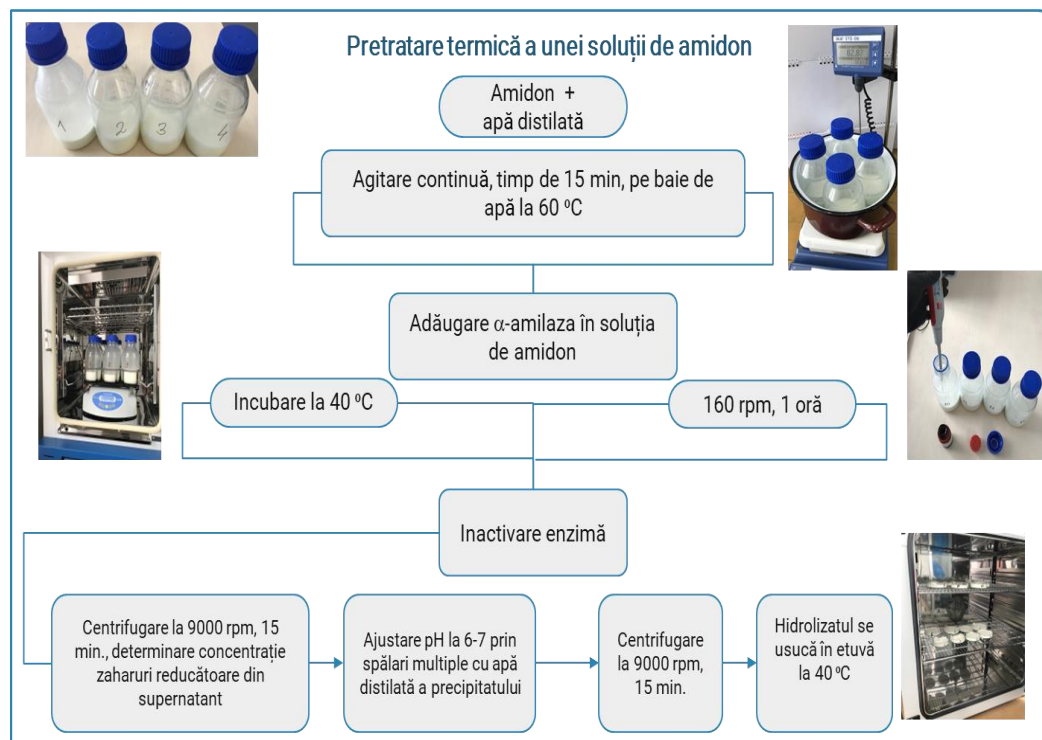


Figura 5.1. Modificarea structurală a amidonului de porumb

5.2 Optimizarea proprietăților mecanice folosind RSM cu proiectarea experimentală BBD

Utilizând tehnica RSM, s-au determinat parametrii optimi pentru procesul de hidroliză enzimatică a amidonului de porumb, astfel încât să se obțină un grad de hidroliză optim - (DH) și proprietăți mecanice îmbunătățite pentru filmele de amidon de porumb hidrolizat.

5.3 Caracterizarea filmelor hibride obținute în condiții optimizate și evaluarea proprietăților lor

Pentru a evalua proprietățile filmelor de amidon hidrolizat obținute în condiții optimizate, s-au folosit metodele descrise la capitolul 3. De asemenea, filmele de amidon hidrolizat (AHO) au fost comparate cu filmele din amidon nativ (AN) pentru a evalua diferențele între proprietățile lor. Toate caracterizările au fost efectuate conform procedurilor standard din literatura de specialitate.

5.4 Rezultate și discuții

5.4.1 Optimizarea parametrilor procesului de modificare structurală folosind RSM și BBD

5.4.1.1 Rezultatele optimizării procesului

În fig.5.2-fig.5.5 se observă diagramele suprafețelor de răspuns ale modelelor polinomiale pătratic și 2FI care reprezintă influența variabilelor independente asupra DH, alungirea la rupere, rezistența la tracțiune și a modului Young al amidonului de porumb hidrolizat și al filmelor obținute din acesta.

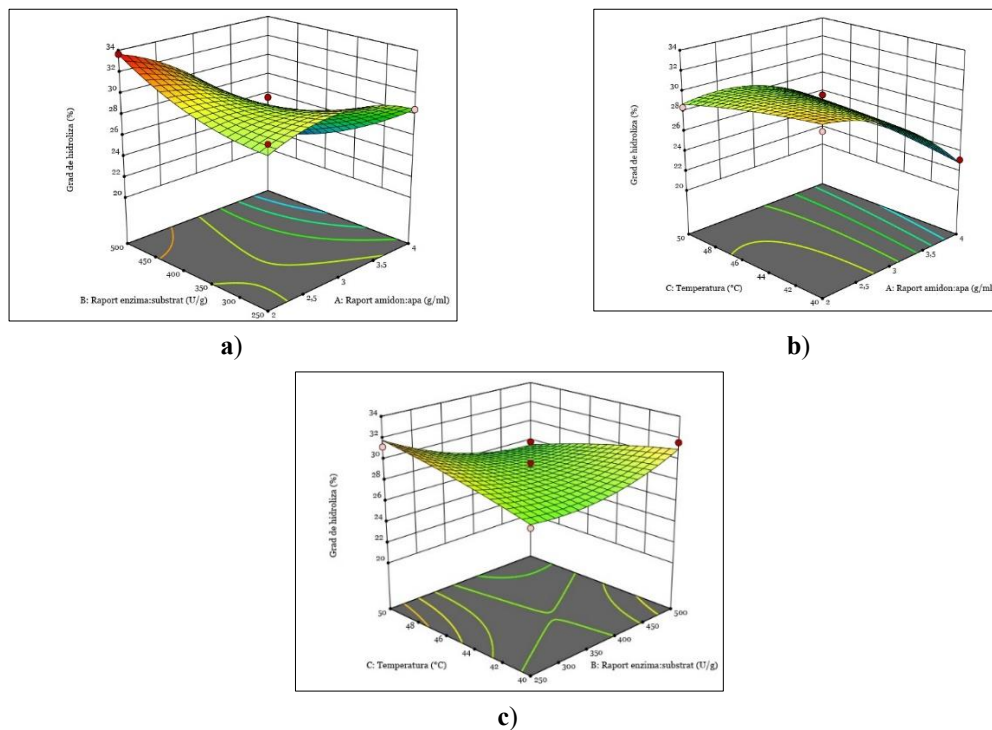


Figura 5.2 Diagramele suprafețelor de răspuns ale modelelor polinomiale pătratic și 2FI reprezentând influența interacțiunii dintre variabilele independente asupra DH: a) interacțiunea dintre A și B; b) interacțiunea dintre A și C; c) interacțiunea dintre B și C.

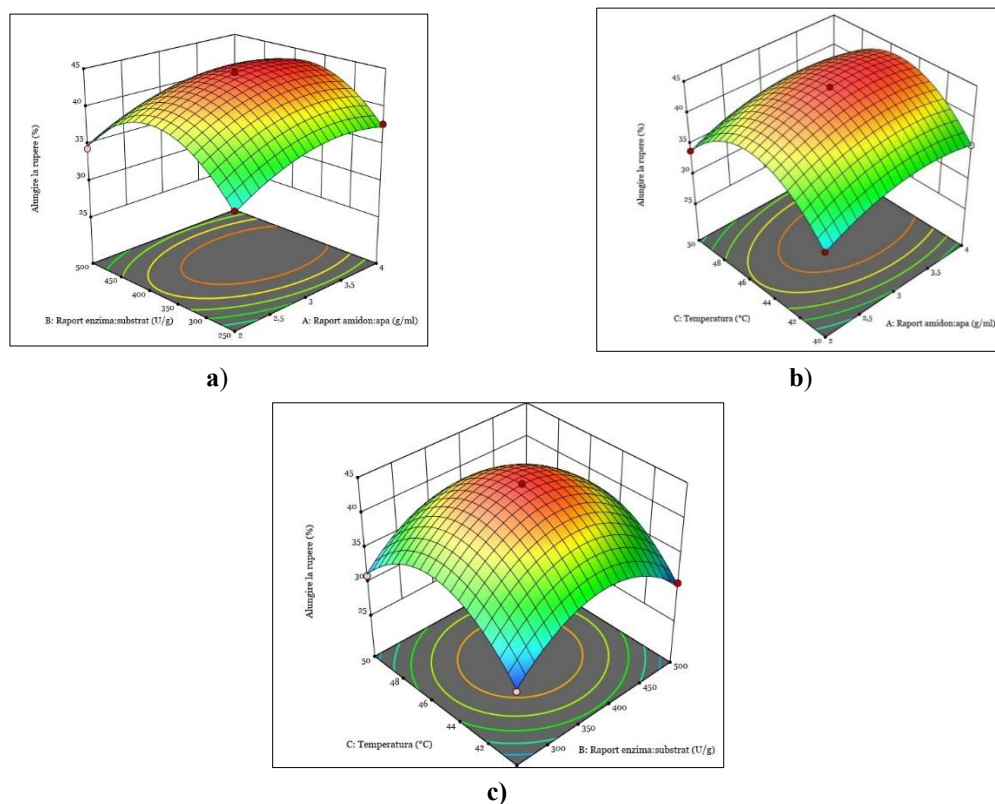


Figura 5.3. Diagramele suprafețelor de răspuns ale modelelor polinomiale pătratic și 2FI, reprezentând influența interacțiunii dintre variabilele independente asupra alungirii la rupere: a) interacțiunea dintre A și B; b) interacțiunea dintre A și C; c) interacțiunea dintre B și C.

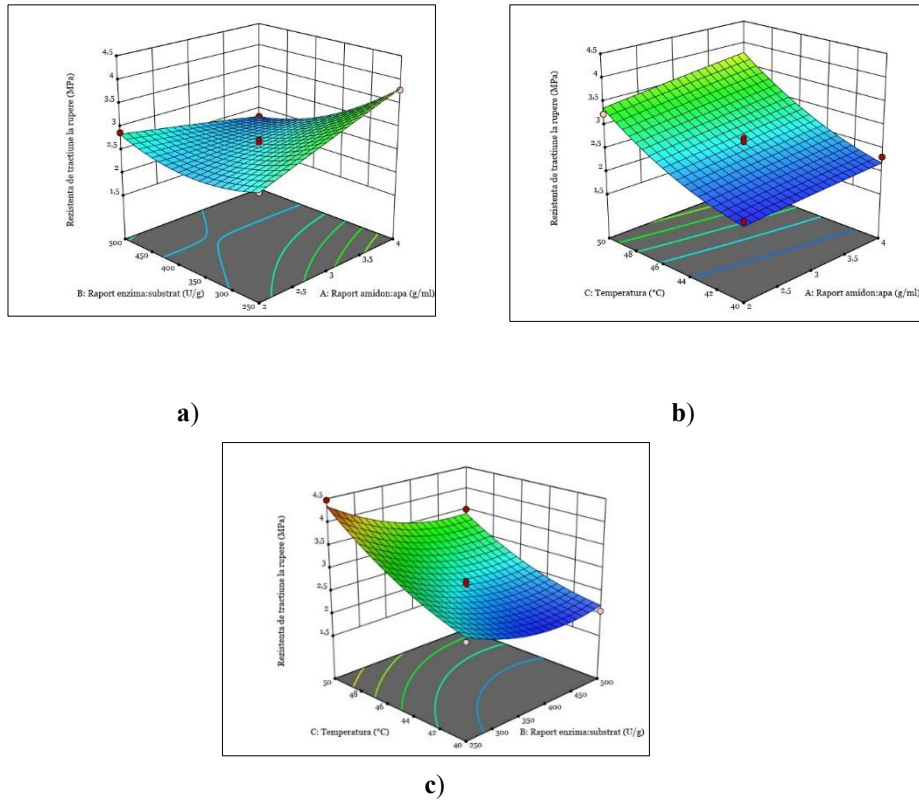


Figura 5.4 Diagramele suprafețelor de răspuns ale modelelor polinomiale pătratic și 2FI reprezentând influența interacțiunii dintre variabilele independente asupra rezistenței la tracțiune: a) interacțiunea dintre A și B; b) interacțiunea dintre A și C; c) interacțiunea dintre B și C.

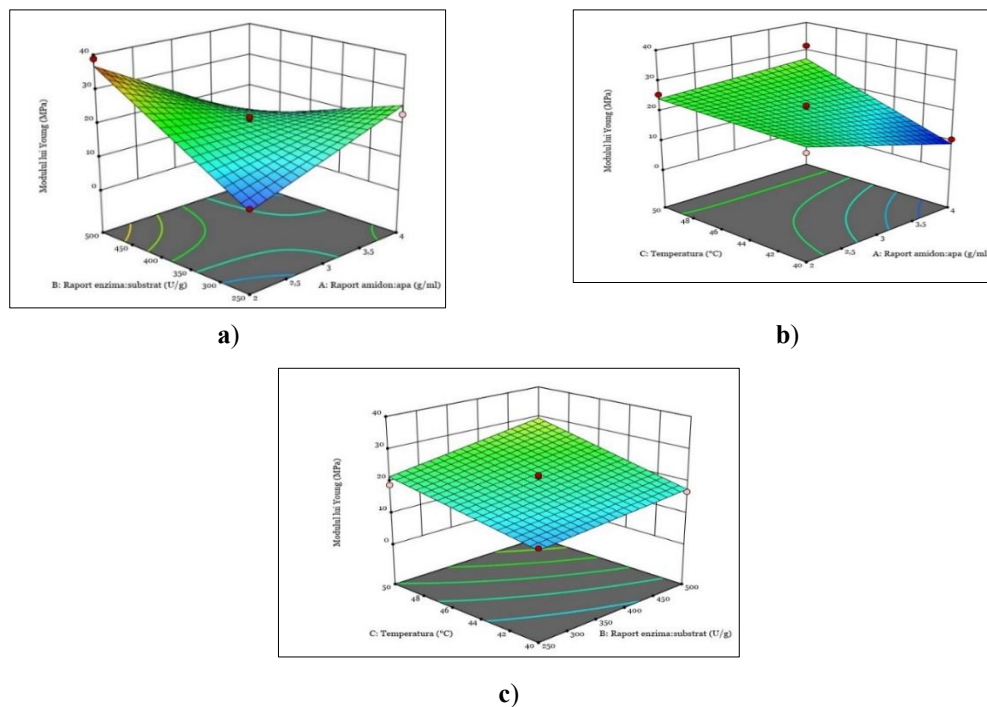


Figura 5.5 Diagramele suprafețelor de răspuns ale modelelor polinomiale pătratic și 2FI reprezentând influența interacțiunii dintre variabilele independente asupra modului lui Young: a) interacțiunea dintre A și B; b) interacțiunea dintre A și C; c) interacțiunea dintre B și C

5.4.2 Rezultatele obținute în urma evaluării proprietăților filmului AHO în condiții optime comparativ cu filmul AN

5.4.2.1 Analiza termică DSC

În fig.5.6 sunt prezentate scanările termice DSC ale probelor de filme AN și AHO.

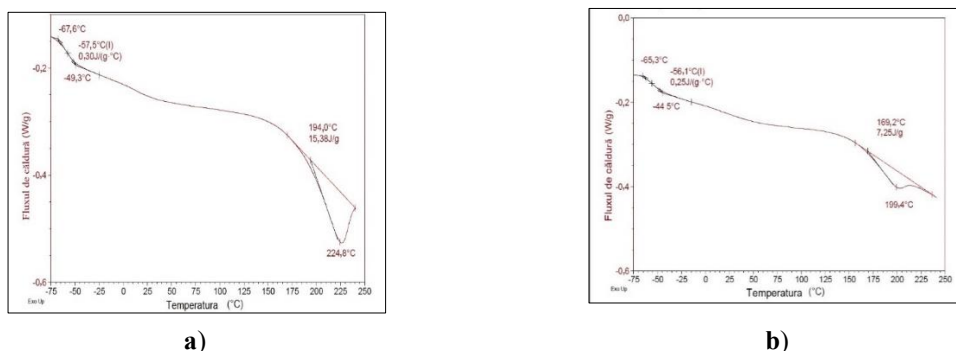


Figura 5.6 Termogramele DSC ale filmelor hibride: a) AN; b) AHO

Două evenimente endotermice au fost observate în termogramele DSC ale celor două probe de filme hibride. Primul eveniment endotermic a putut fi observat între 169,2 °C și 199,4 °C pentru probele de AHO și între 194 °C și 224,8 °C pentru probele AN. Acest prim eveniment endotermic ar putea fi legat de topirea amidonului, după cum au observat și alți autori [31, 32].

5.4.2.2 Caracterizarea AFM

În acest context, a fost realizată caracterizarea AFM a probei AHO pentru a investiga efectul concentrației de plastifiant asupra rugozității suprafeței. În fig.5.7 se observă imagini bidimensionale ale filmelor, care oferă informații vizuale despre topografia suprafeței probelor.



Figura 5.7 Imagini 2D ale probelor AHO caracterizate prin AFM: a) 20 × 20 μm; b) 50 × 50 μm

Proba AHO a prezentat valori Sq cuprinse între 60 și 90 nm, indicând o rugozitate de suprafață intermediară. Acest rezultat a fost în concordanță cu un studiu anterior realizat de Wang B et al. [33], unde principalul factor care a contribuit la creșterea rugozității în filmele pe bază de amidon a fost conținutul de glicerină.

5.4.2.3 Analiza DMA

În fig.5.8 se observă spectrele modulului de stocare (E') și ale factorului de amortizare ($\tan \delta$) ale probelor AN și ale probelor AHO pe un interval de temperatură cuprins între -50 și 150 °C.

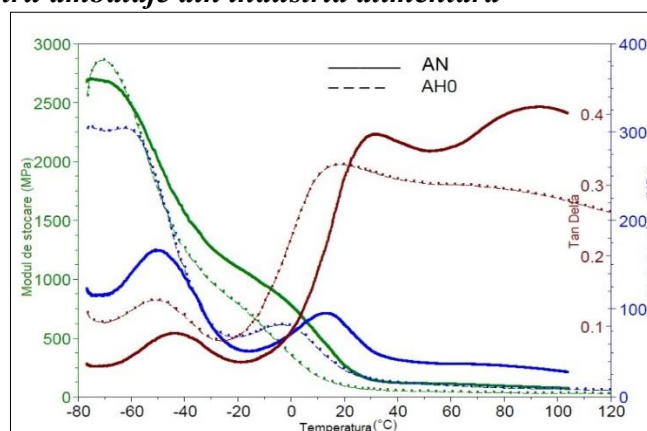


Figura 5.8 Modulul de stocare și factorul de amortizare ($\tan \delta$) pentru probele AN și AHO

Diferența în modulul de stocare dintre cele două probe de filme poate fi atribuită diferențelor în ceea ce privește greutatea moleculară și structura cristalină a amidonului din filme. Procesul de hidroliză poate diviza moleculele de amidon în fragmente mai mici, ceea ce duce la o scădere a greutatei moleculare și la o structură amorfă. Acest lucru poate duce la un modul de stocare mai mic și la o flexibilitate mai mare a probei AHO în comparație cu AN.

5.5 Concluzii parțiale

BBD și RSM au fost utilizate în aceste cercetări experimentale pentru a optimiza procesul de modificare structurală prin hidroliză enzimatică pentru filmele hibride.

Rezultatele experimentale au arătat că raportul dintre amidonul de porumb:apă, raportul dintre enzimă:substrat, precum și temperatura de incubare au afectat semnificativ proprietățile mecanice ale probelor AHO. Condițiile optime s-au dovedit a fi pentru raportul amidon de porumb:apă de 1:2,8, pentru raportul enzimă:substrat de 357 U/g și o temperatură de incubare de 48 °C. Probele AHO rezultate au prezentat proprietăți mecanice îmbunătățite, inclusiv o mai mare elasticitate, rezistență și rigiditate, precum și valori mai mari pentru indicele de absorbție a apei, transparență și a unghiului de contact. Probele AHO au prezentat proprietăți de disipare a energiei mai bune decât probele AN, ceea ce le face potrivite pentru aplicațiile care necesită absorbție de șocuri sau rezistență la impact. Aceste rezultate au fost confirmate prin diverse caracterizări, inclusiv FTIR, DSC, DMA și AFM. Rezultatele experimentale au demonstrat potențialul hidrolizei enzimatice de a îmbunătăți proprietățile mecanice și disiparea de energie a probelor AHO, extinzând potențialele aplicații ale acestora în diverse industrii.

Capitolul 6 Cercetări experimentale privind obținerea de filme din polizaharide modificate structural

6.1 Modificarea structurală a altor polizaharide majore

În fig.6.1 este prezentată schema tehnologică de modificare structurală prin hidroliza enzimatică a pectinei din coji de citrice.

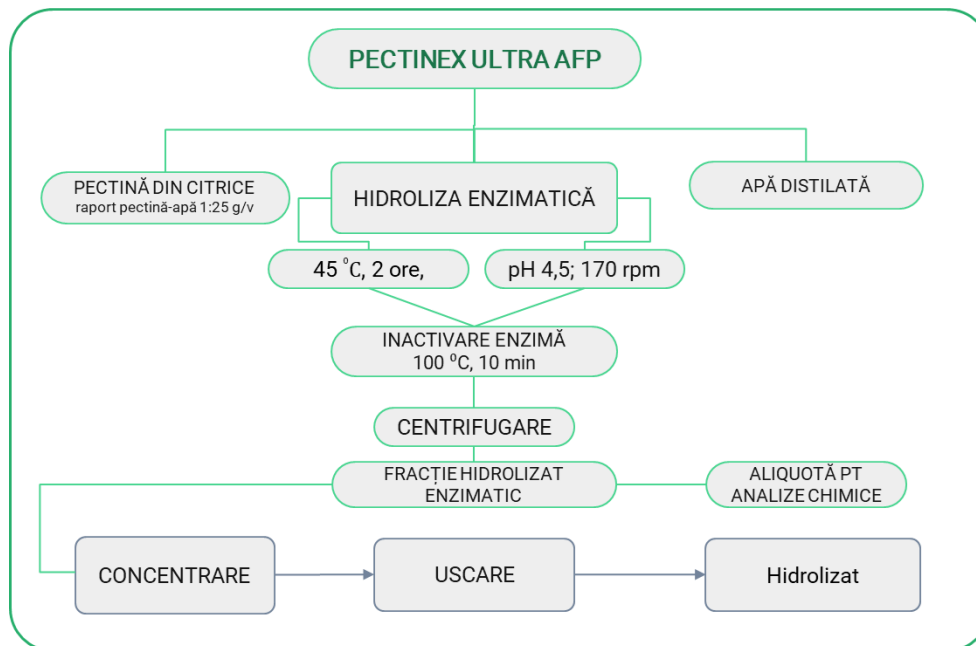


Figura 6.1 Schema tehnologică pentru procesul de modificare structurală

6.2 Metoda de obținere a filmelor din polizaharide modificate structural

Filmele din pectină hidrolizată din coji de citrice au fost obținute prin metoda de turnare detaliată în capitolul 4, subcapitolul 4.2 cu mici modificări.

6.3 Analiza proprietăților fizico-chimice a produselor rezultate în urma procesului de modificare structurală

Analiza proprietăților fizico-chimice ale hidrolizatului pectic a fost efectuată în conformitate cu metodele descrise în capitolul 3, subcapitolul 3.4.1. Această secțiune descrie metodele utilizate pentru a analiza gradul de esterificare și greutatea moleculară a pectinei hidrolizate.

6.4 Caracterizarea proprietăților filmelor din polizaharide modificate structural

Caracterizarea proprietăților filmelor din pectina hidrolizată din cojile de citrice au fost efectuate în conformitate cu metodele descrise în capitolul 3, subcapitolul 3.4.2. Astfel, au fost luate în considerare proprietățile asociate cu procesul de fabricație și reologia și proprietățile legate de mecanică și rezistență.

6.5 Rezultate și discuții

A fost determinată compoziția monozaharidică și masa moleculară a pectinei hidrolizate din coji de citrice. Din 2 g de pectină din coaja de citrice s-au obținut 1,22 g de pectină hidrolizată (sau POS). Randamentul de extracție a fost de 61%.

6.6 Analiza proprietăților fizico-chimice a produselor rezultate

a) Analiza HPLC a pectinei hidrolizate din coji de citrice

Prin analiza cromatografică, s-a confirmat fragmentarea pectinei din cojile de citrice și s-au identificat fracțiuni predominante de zaharuri neutre, cum ar fi ramnoza, glucoza și galactoza, precum și zaharuri acide, în special acidul galacturonic.

b) Analiza LC/MS

Prin analiza LC/MS, s-a determinat distribuția masei moleculare a POS pectice din coji de citrice. Spectrul MS al probelor a arătat fragmente cu masa moleculară cuprinsă între 628-1738 Da, ceea ce indică prezența de POS-uri cu masă moleculară mică ($MS < 700$ Da) și medie ($700 \text{ Da} < MS < 3000$ Da),

6.7 Optimizarea filmelor din polizaharide modificate structural

Analiza statistică a rezultatelor experimentale

Nivelurile optime sunt $A_2B_2C_1$, ceea ce permite determinarea condițiilor optime pentru obținerea filmelor din amestecul de pectină hidrolizată, glicerină și CH_3COOH , astfel încât să se obțină o rezistență la tracțiune maximă. Aceste condiții optime includ o cantitate de 20 g de pectină hidrolizată, un raport glicerină: pectină hidrolizată de 1:3 și o concentrație de 0,50 M de CH_3COOH .



Figura 6.2 Epruvete din filme pe bază de pectină hidrolizată realizate pentru încercări mecanice

6.8 Concluzii parțiale

Pe baza rezultatelor experimentale obținute, se poate concluziona că modificarea structurală prin hidroliza enzimatică poate juca un rol important în îmbunătățirea proprietăților polizaharidelor, cum ar fi reologia, densitatea și proprietățile mecanice ale filmelor.

- În comparație cu pectina din coji de citrice, pectina hidrolizată din coji de citrice a prezentat o vâscozitate și o densitate mai scăzute, ceea ce sugerează o soluție filmogenică mai ușor de prelucrat și de omogenizat la temperaturi mai scăzute.
- Filmele de pectină hidrolizată au prezentat o alungire la rupere mai mare și o rezistență la tracțiune mai mare, indicând o mai bună elasticitate și rezistență la încărcare.
- Pectina hidrolizată poate fi prelucrată mai ușor în soluțiile de formare a filmelor, ceea ce poate duce la o producție mai eficientă și mai economică de filme hibride. Aceste rezultate sugerează că hidroliza enzimatică poate îmbunătăți proprietățile polizaharidelor, ceea ce ar putea avea aplicații importante în diverse domenii, cum ar fi ambalajele alimentare, farmaceutice sau cosmetice.

Capitolul 7 Cercetări experimentale privind îmbunătățirea proprietăților filmelor AHO folosind ca materiale de ranforsare alte polizaharide modificate structural. Contribuții originale

Capitolul 7 se axează pe dezvoltarea filmelor de amidon hidrolizat enzimatic ranforsate prin utilizarea de materiale de ranforsare precum pectină hidrolizată din coji de citrice și CNC, evaluarea proprietăților lor structurale, a stabilității, biodegradabilității și compostabilității acestora.

7.1 Metoda de obținere a filmelor ranforsate - Proiectarea planurilor experimentale

Filmele obținute din pectină hidrolizată din coajă de citrice au fost obținute folosind metoda de obținere a filmelor detaliată în capitolul 4, subcapitolul 4.2 cu mici modificări conform etapelor din fig.7.1.

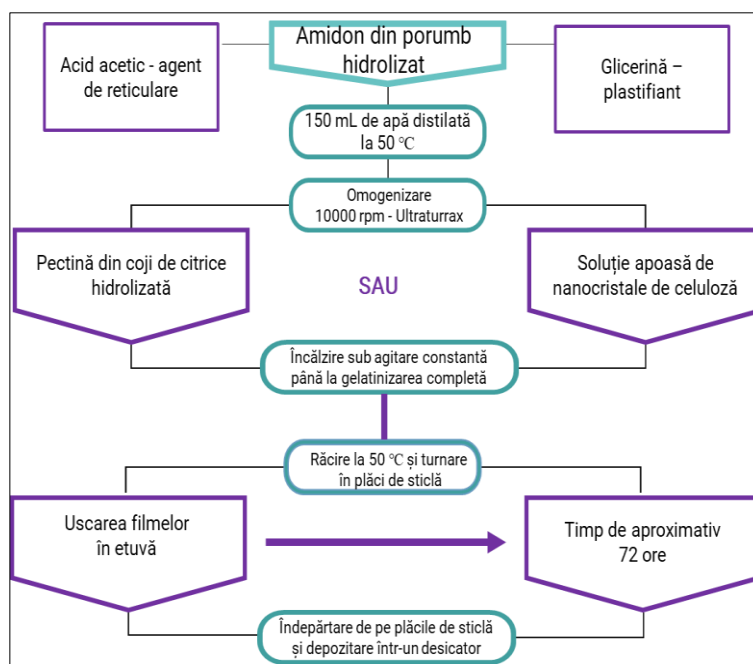


Figura 7.1 Etapele de obținere a filmelor ranforsate

7.2 Studiu comparativ al proprietăților filmelor hibride ranforsate

7.3 Caracterizarea proprietăților filmelor hibride ranforsate

Au fost obținuți parametrii optimi pentru cele două variante de filme (cu amidon de porumb hidrolizat cu pectină din coji de citrice hidrolizată/ soluției apoasă de CNC), care au fost utilizați pentru producerea de filme optime. Aceste filme au fost caracterizate ulterior în comparație cu probe de AHO ca matrice de bază. Probele de filme dezvoltate în variante optime pentru AHO, probe de filmele îmbunătățite cu materiale de ranforsare precum pectina hidrolizată din coji de citrice (AH-HPO) și probe de filme cu soluție apoasă de CNC (AHO-NCC) au fost caracterizate din punct de vedere al proprietăților menționate în capitolul 3, subcapitolul 3.4.3.

7.4 Prezentarea rezultatelor experimentale. Evaluarea proprietăților filmelor hibride ranforsate

Obiectivul acestui studiu comparativ a fost de a evalua posibilitatea obținerii de filme cu proprietăți diferite și posibilitatea utilizării lor, ca materiale hibride ranforsate, în aplicații variate pentru ambalaje din industria alimentară. Astfel au fost explorate proprietățile lor structurale.

7.5 Analiza proprietăților reologice, higroscopice și de barieră a filmelor hibride ranforsate

7.5.1 Caracterizarea proprietăților asociate cu procesul de fabricație și de reologie

Vâscozitatea, densitatea și grosimea filmelor - În fig.7.2 sunt prezentate rezultatele obținute în urma caracterizării filmelor hibride ranforsate.

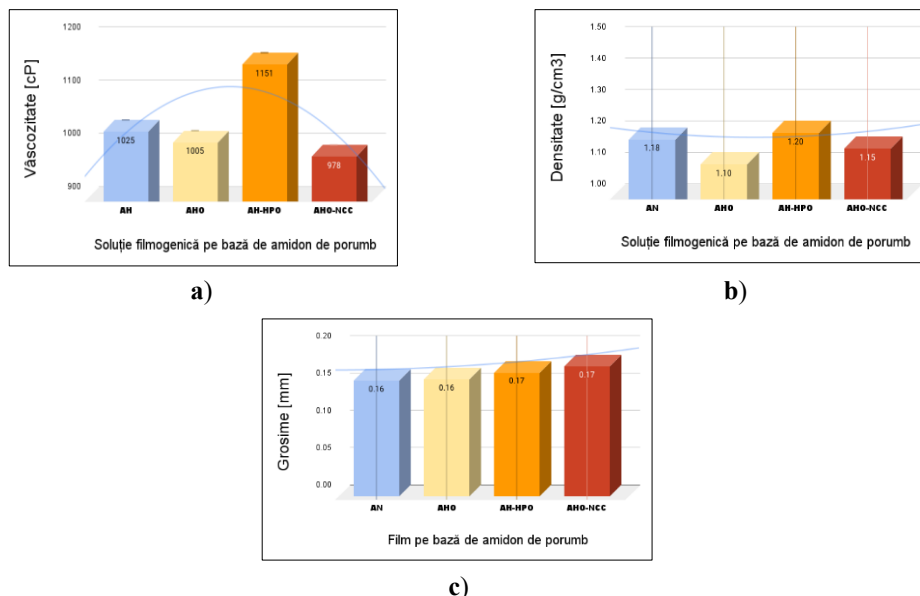


Figura 7.2 Parametrii soluțiilor filmogenice/filmelor hibride ranforsate: a) vâscozitate; b) densitate și c) grosime;

7.5.2 Caracterizarea proprietăților higroscopice

Modificări ale valorilor obținute pentru probele AN, AHO, AH-HPO și AHO-NCC pot fi prezentate astfel:

- Valorile UM sunt relativ similare între probele AHO, AH-HPO și AHO-NCC.
- Valorile în urma determinării solubilității probelor, cresc de la AHO la AH-HPO și apoi la AHO-NCC, ceea ce indică faptul că adăugarea de pectină hidrolizată și CNC crește solubilitatea filmelor.
- Valorile IU cresc de la AHO la AH-HPO și apoi la AHO-NCC, ceea ce indică faptul că adaosul de alte polizaharide crește capacitatea filmelor de a absorbi apă și de a se umfla.

7.5.3 Caracterizarea proprietăților de barieră

Valorile obținute în urma determinării WVP sunt reprezentate în fig.7.3.

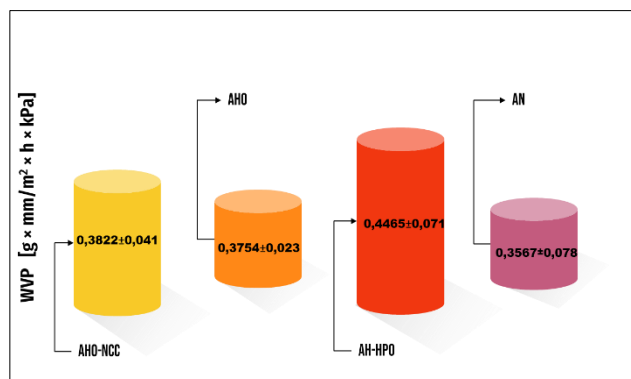


Figura 7.3 Rezultate WVP a filmelor hibride ranforsate: a) AN; b) AHO; c) AH-HPO; și d) AHO-NCC

7.5.4 Caracterizarea proprietăților legate de mecanică și rezistență

Modulul Young, rezistența la tracțiune, alungirea la rupere

Rezultatele obținute în urma determinării proprietăților mecanice pentru patru probe de filme hibride ranforsate sunt: AN, AHO, AH-HPO și AHO-NCC. În ceea ce privește alungirea la rupere, AHO a prezentat cea mai mare valoare, sugerând că acest tip de probă cu amidon hidrolizat a avut o capacitate mai bună de alungire în timpul încărcării și deformării. În schimb, AH-HPO a avut cea mai mică valoare a alungirii la rupere, ceea ce poate indica o rezistență mai mare la deformare. Rezistența la tracțiune a avut valoarea cea mai mare pentru proba AH-HPO, ceea ce sugerează faptul că adăugarea de pectină din coji de citrice hidrolizată îmbunătățește rezistența filmului.

7.6 Evaluarea stabilității termice a filmelor hibride biopolimerice

7.6.1 Analiza DMA

În ceea ce privește rigiditatea și flexibilitatea probelor de filme hibride AN, AHO, AH-HPO și AHO-NCC, putem observa ca: din punct de vedere al rigidității, proba AHO₁ este cea mai rigidă, iar proba AHO-NCC₁ este cea mai puțin rigidă. În ceea ce privește flexibilitatea, proba AHO₂ prezintă cea mai bună flexibilitate, în timp ce probele AH-HPO₂ și AN₂ au o flexibilitate mai bună decât celelalte probe. În general, probele AHO și AH-HPO prezintă o rigiditate și o capacitate de absorbție a energiei mai mare decât cele din amidon nativ, AN, iar prezența nanocristalelor de celuloză în proba AHO-NCC pare să reducă rigiditatea. Aceste informații pot fi utile în dezvoltarea filmelor hibride cu diverse aplicații.

7.6.2 Analiza DSC

Analiza DSC a celor patru probe arată diferențe semnificative evidențiate prin valorile obținute pentru primul eveniment endotermic și temperatura de tranziție de sticlă (T_g).

7.6.3 Analiza TGA

Analiza TGA arată că filmele hibride ranforsate au comportamente termice diferite în comparație cu amidonul pur, iar modificarea structurii sau adăugarea altor componente poate influența semnificativ comportamentul termic al acestor filme.

7.7 Evaluarea proprietăților structurale ale filmelor hibride ranforsate

7.7.1 Analiza FTIR

Analiza spectrală FTIR a oferit informații valoroase privind modificările structurale ale filmelor din amidon modificat structural prin hidroliză enzimatică și prin adăugarea de pectină hidrolizată din coji de citrice sau a CNC. În general, rezultatele sugerează că modificările aduse asupra structurii filmelor din amidon și faptul că pot fi îmbunătățite prin hidroliză sau prin adăugarea de CNC și pectină hidrolizată, respectiv că duce la proprietăți mecanice și de barieră superioare.

7.7.2 Caracterizare SEM

Caracterizarea SEM a probelor de AHO, AH-HPO și AHO-NCC poate fi observată în fig.7.4. În cazul filmelor de amidon hidrolizat, hidroliza și adăugarea de CNC și pectină hidrolizată din coji de citrice pot influența morfologia și suprafața acestora, rezultând proprietăți fizice și mecanice diferite de matricea probei AN.

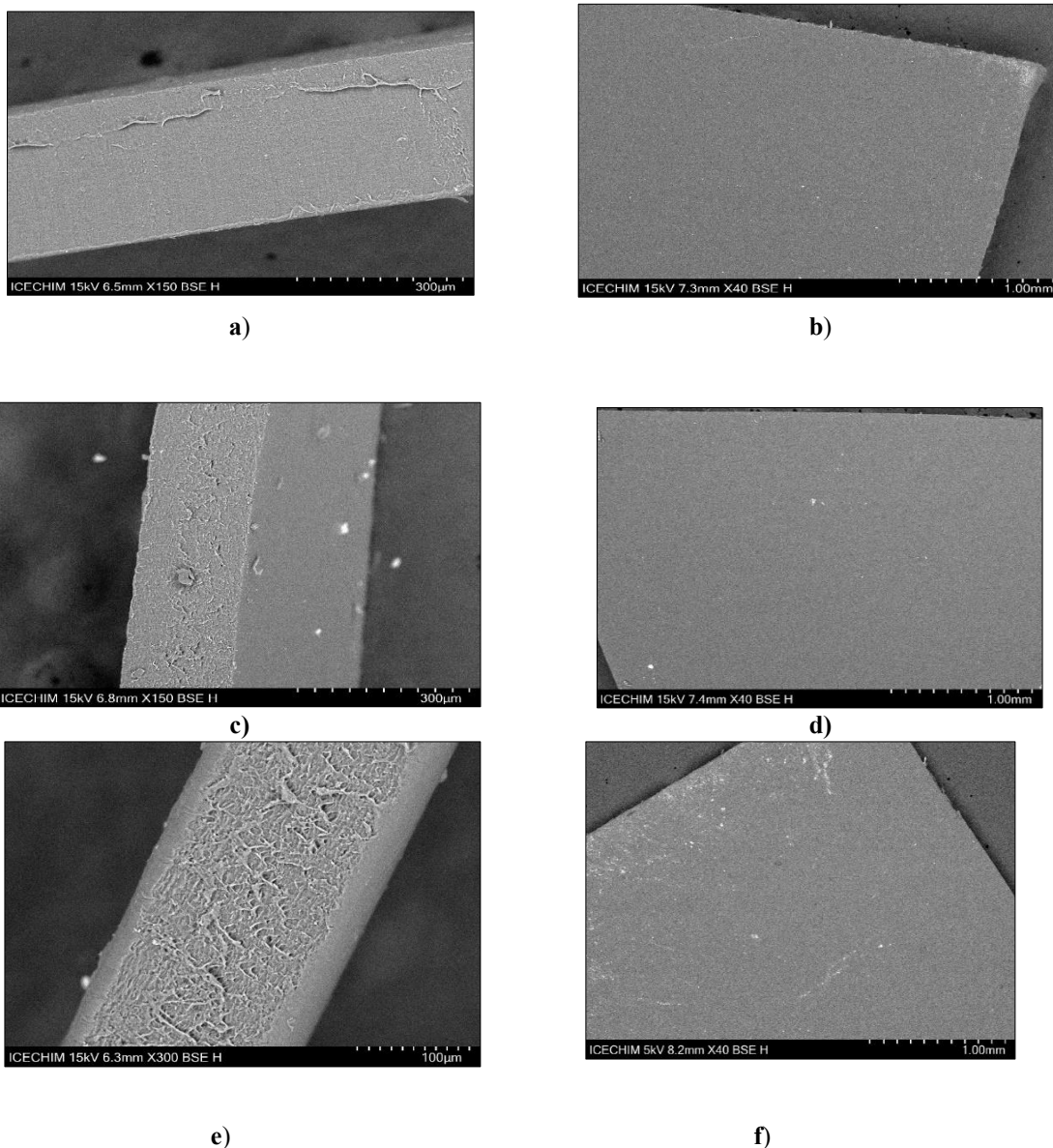


Figura 7.4 Aspecte macroscopice la suprafață și în secțiune a filmelor hibride ranforsate: a) și b) AHO; c) și d) AH-HPO; e) și f) AHO-NCC

Analiza SEM sugerează că adăugarea de CNC poate fi o opțiune mai favorabilă pentru îmbunătățirea proprietăților probelor de AHO în comparație cu adăugarea de pectină de citrice.

7.8 Evaluarea proprietăților legate de durabilitate și stabilitate a filmelor hibride ranforsate prin utilizarea de metode standardizate

7.8.1 Teste de îmbătrânire accelerată și de stabilitate - ASLT

Testul ASLT a fost realizat pentru a estima timpul până la depreciere al probelor AHO, AH-HPO și AHO-NCC în funcție de higroscopicitate și de deprecierea elasticității. Testul a presupus testarea unor temperaturi accelerate și a unor condiții diferite de RH (Fig.7.5).

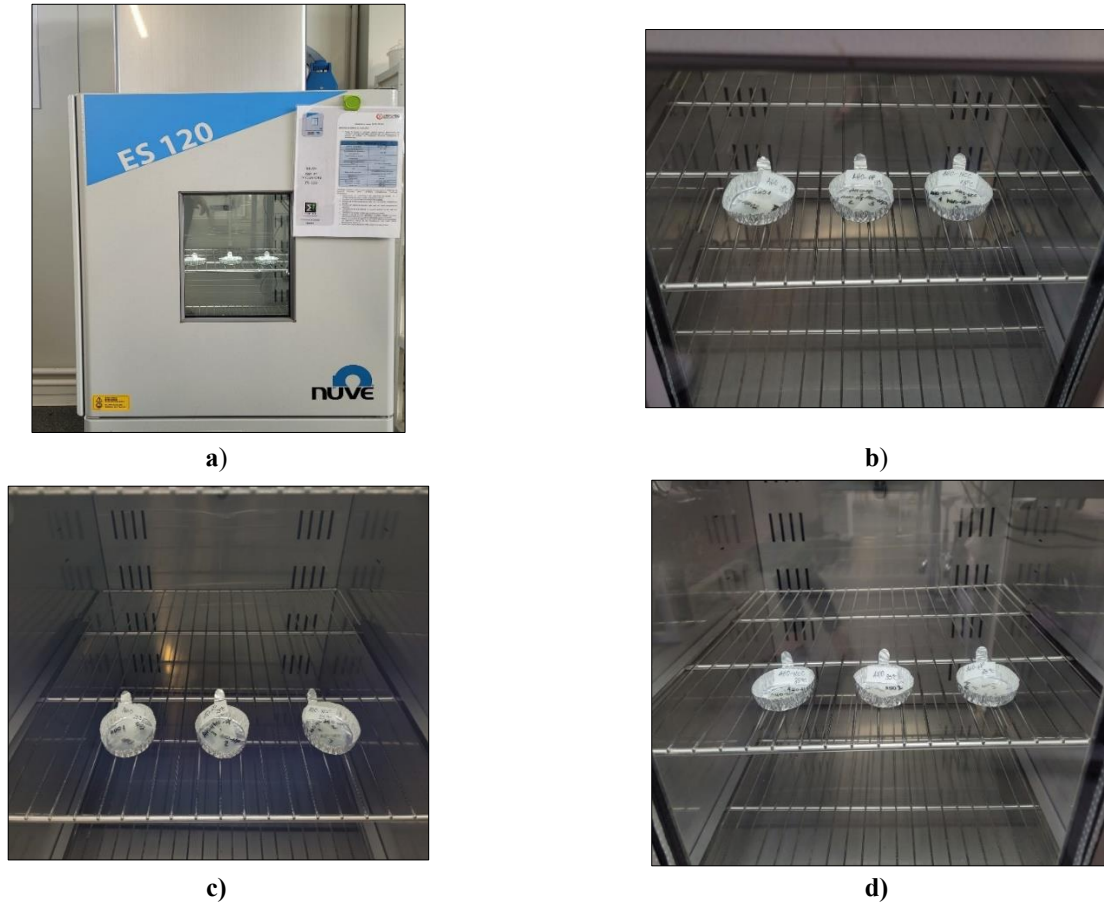
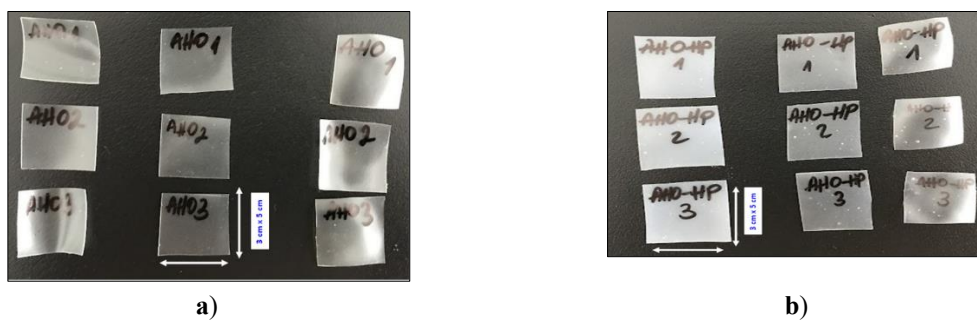


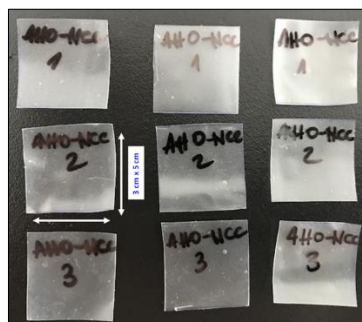
Figura 7.5 Probe de filme hibride ranforsate în camera de climă, AHO, AH-HPO și AHO-NCC: a) camera de climă; b) 13 °C; c) 25 °C și d) 33 °C

Scopul a fost acela de a determina intervalul de timp în care se estimează că 5% din probe să se deprecieze în condiții normale de temperatură. În fig.7.16 și tabelul 7.11 se observă graficele probabilității de depreciere în trei condiții distincte de temperatură și RH în timpul testului de 60 de zile, precum și timpul estimat până la depreciere în condiții normale de temperatură și RH al probelor testate.

7.8.2 Rezistența la UV

Pentru determinarea rezistenței la UV a filmelor hibride ranforsate se efectuează teste privind proprietățile mecanice după încheierea procesului de îmbătrânire (Fig.7.6)





c)

Figura 7.6 Probe de filme hibride ranforsate după testul de îmbătrânire la UV: a) AHO; b) AH-HPO; și c) AHO-NCC

7.9 Evaluarea biodegradabilității și compostabilității filmelor hibride ranforsate prin utilizarea de metode standardizate

7.9.1 Determinarea proprietăților de siguranță și compatibilitate cu mediul - Test de migrare

S-au efectuat teste de migrare pentru probele de filme hibride pentru a simula condițiile de depozitare și umplere cu alimente. Fiecare probă utilizată a avut o formă dreptunghiulară și o suprafață totală de 2 x 5 cm². Testele au presupus expunerea acestor probe la trei tipuri de simulanți alimentari.

7.9.2 Compostabilitatea filmelor hibride ranforsate

Pentru a evalua procesul de compostabilitate, probele de filme hibride au fost îngropate în sol alături de resturi vegetale, pe o perioadă de 15 zile și li s-a măsurat pierderea în greutate.

7.9.3 Biodegradabilitatea filmelor hibride ranforsate

Biodegradabilitatea a fost evaluată prin pierderea de greutate în timpul testului de îngropare în sol timp de 180 de zile. În fig.7.7. și fig.7.8 se observă etapele de lucru în conformitate cu metoda descrisă anterior în capitolul 3.

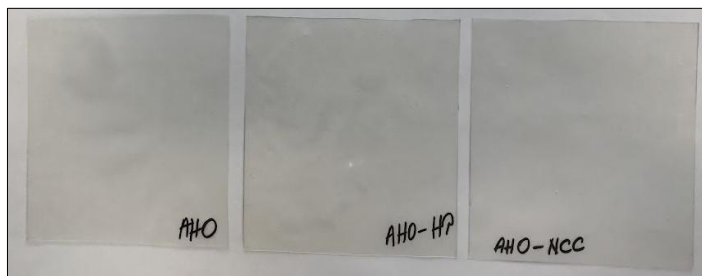


Figura 7.7 Probe de filme hibride ranforsate: AHO; AH-HPO; și AHO-NCC



a)



b)



c)



d)

Figura 7.8 Pregătirea probelor de-a lungul testului de biodegradabilitate în sol: a) probe de filme înainte de test b) îngroparea în sol; c) îndepărtarea solului de pe probe după câteva zile; d) pregătirea probelor pentru caracterizarea ulterioară

Biodegradabilitatea a fost evaluată prin pierderea de greutate în timpul testului de îngropare în sol (timp de 30 de zile inițial, dar testul a continuat până la 6 luni).

Capitolul 8 Concluzii generale, contribuții proprii și direcții viitoare de cercetare în domeniul materialelor hibride

Contribuții proprii

Teza de doctorat intitulată "Materiale hibride pentru ambalaje, cu impact redus asupra mediului, din industria alimentară, " aduce numeroase contribuții la cercetarea privind materialele biodegradabile, cu un accent deosebit pe aplicațiile din industria alimentară. În cadrul cercetărilor experimentale s-au evidențiat progrese semnificative în această direcție, iar unele dintre realizările notabile sunt incluse în capitolele tezei, în următoarea ordine:

- În cadrul capitolelor 1, 2 și 3, s-a realizat o sinteză a stadiului actual al cercetării în domeniul materialelor compozite/hibride biodegradabile, în special asupra aplicațiilor acestora în industria alimentară. Această analiză a ajutat la identificarea lacunelor și provocărilor actuale și a oferit o bază solidă pentru justificarea importanței și relevanței acestei cercetări în domeniu.
- În capitolul 4, a fost elaborat un model conceptual detaliat. Acest model a integrat aspecte teoretice și metodologice, oferind un cadru coerent pentru abordarea problemei. Au fost definite obiectivele specifice ale cercetării, s-au identificat metodele adecvate de analiză și caracterizare și s-au stabilit criteriile de evaluare a performanțelor filmelor hibride pe bază de polizaharide modificate din punct de vedere structural pentru ambalaje.
- Capitolul 5, a implicat studii experimentale preliminare pentru a investiga efectul sursei de amidon asupra proprietăților filmului și utilizarea acestuia în producția de ambalaje. S-au evaluat și s-au comparat trei surse de amidon, analizând caracteristicile lor fizice, mecanice și de barieră. Aceste informații au furnizat baze solide pentru selecția optimă a materialelor în vederea obținerii ambalajelor eficiente și durabile.
- În cadrul capitolului 6, una dintre contribuțiile deosebit de relevante ale prezentei teze de doctorat și un element de noutate adus domeniului dezvoltării de ambalaje, a constat în aplicarea hidrolizei enzimatică asupra amidonului din porumb și a pectinei din cojile de citrice. Această abordare a permis modificarea structurii polizaharidelor, rezultând filme cu proprietăți îmbunătățite. De asemenea s-au adus contribuții originale experimentale prin optimizarea parametrilor hidrolizei enzimatică a amidonului de porumb și a pectinei din coji de citrice. Prin optimizarea parametrilor de hidroliză enzimatică, s-au obținut filme din amidon hidrolizat cu proprietăți filmogenice și mecanice superioare. Această optimizare a

deschis noi perspective pentru producerea de ambalaje biodegradabile și sustenabile în industria alimentară.

- Capitolul 7, a implicat alte contribuții proprii, privind îmbunătățirea proprietăților AHO prin utilizarea pectinei hidrolizate din coji de citrice și CNC. S-au evaluat proprietățile structurale, stabilitatea, biodegradabilitatea și compostabilitatea acestor filme hibride rezultate din combinarea lor.

Aceste cercetări au evidențiat potențialul acestor filme hibride ranforsate pentru utilizarea în ambalaje sustenabile și ecologice în industria alimentară. Prin aceste contribuții originale și studiile experimentale efectuate în cadrul prezentei tezei de doctorat, s-a adus o nouă viziune asupra modului în care pot fi îmbunătățite materialele hibride pentru ambalaje din industria alimentară având în același timp și un impact redus asupra mediului. Aceste rezultate experimentale au implicații semnificative pentru dezvoltarea unor soluții sustenabile în domeniul ambalajelor și pot contribui la reducerea impactului negativ al ambalajelor din industria alimentară asupra mediului înconjurător.

Lista lucrărilor publicate

Participări conferințe științifice

1. A.-I. Ghizdareanu, A. Banu “Film-forming properties of different starch products available on the Romanian market”. - (Poster)- The International Scientific Conference „Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering”, - (Poster)- NanoBioMat, 24 - 26 Noiembrie, Bucuresti, 2022
2. A.-I. Ghizdareanu, A. Banu, A. Vlaicu „Film-forming properties of enzymatically hydrolyzed corn starch”. - (Poster)- International Symposium - Priorities of Chemistry for a Sustainable Development – PRIOCHEM” – Editia a XVIII-a, 26-28 octombrie, Bucuresti, 2022
3. A.-I. Ghizdareanu, A. Banu, A. Ionita. “Biodegradability and Stability Study of Biopolymer Films Based on Hydrolysed Corn Starch” - (Comunicare orala) - 9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMAT, 24 - 26 Noiembrie, Bucuresti, 2022

Lista lucrărilor publicate în domeniul tezei de doctorat

1. C. Bilbie, A. Ghizdareanu, Comparative analysis of estimated shelf life approaching accelerated aging methods’, „Agriculture for life, Life for Agriculture 2020, Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies, Vol. XXV, No. 1, 2021
2. Pasarin, D.; Ghizdareanu, A.-I.; Enascuta, C.E.; Matei, C.B.; Bilbie, C.; Paraschiv-Palada, L.; Veres, P.-A. Coating Materials to Increase the Stability of Liposomes. *Polymers* 2023, 15, 782. <https://doi.org/10.3390/polym15030782>
1. Ghizdareanu, A.-I.; Pasarin, D.; Banu, A.; Ionita (Afilipoaei), A.; Enascuta, C.E.; Vlaicu, A. Accelerated Shelf-Life and Stability Testing of Hydrolyzed Corn Starch Films. *Polymers* 2023, 15, 889. <https://doi.org/10.3390/polym15040889>
2. Pasarin, D.; Ghizdareanu, A.-I.; Teodorescu, F.; Rovinaru, C.; Banu, A. Characterization of Pectin Oligosaccharides Obtained from Citrus Peel Pectin. *Fermentation* 2023, 9, 312. <https://doi.org/10.3390/fermentation9030312>
3. Ghizdareanu, A.-I.; Banu, A.; Pasarin, D.; (Afilipoaei), A.I.; Nicolae, C.-A.; Gabor, A.R.; Pătroi, D. Enhancing the Mechanical Properties of Corn Starch Films for Sustainable Food Packaging by Optimizing Enzymatic Hydrolysis. *Polymers* 2023, 15, 1899. <https://doi.org/10.3390/polym15081899>

Bibliografie

- 1 Rhim, J.W., Park, H.M. and Ha, C.S., 2013. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in polymer science*, 38(10-11), pp.1629-1652.
- 2 Oliveira, J., Belchior, A., da Silva, V. D., Rotter, A., Petrovski, Ž., Almeida, P. L., ... & Gaudêncio, S. P. (2020). Marine environmental plastic pollution: mitigation by microorganism degradation and recycling valorization. *Frontiers in Marine Science*, 7, 567126.
- 3 Gupta, V., Biswas, D., & Roy, S. (2022). A comprehensive review of biodegradable polymer-based films and coatings and their food packaging applications. *Materials*, 15(17), 5899.
- 4 Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L.M., Dash, S.K., Mahanti, N.K., 2019. Application of biodegradable polymers in food packaging industry: a comprehensive review. *Journal of Packaging Technology and Research* 3 (1), 77–96.
- 5 Shah, T. V., & Vasava, D. V. (2019). A glimpse of biodegradable polymers and their biomedical applications. *e-Polymers*, 19(1), 385-410.
- 6 Liu, C., Luan, P., Li, Q., Cheng, Z., Xiang, P., Liu, D., ... & Zhu, H. (2021). Biopolymers derived from trees as sustainable multifunctional materials: a review. *Advanced Materials*, 33(28), 2001654.
- 7 Boneberg, B. S., Machado, G. D., Santos, D. F., Gomes, F., Faria, D. J., Gomes, L. A., & Santos, F. A. (2016). Biorefinery of lignocellulosic biopolymers. *Revista Eletrônica Científica da UERGS*, 2(1), 79-100.
- 8 Koutinas, A. A., Vlysidis, A., Pleissner, D., Kopsahelis, N., Garcia, I. L., Kookos, I. K., ... & Lin, C. S. K. (2014). Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. *Chemical Society Reviews*, 43(8), 2587-2627.
- 9 Redondo-Gómez, C., Rodríguez Quesada, M., Vallejo Astúa, S., Murillo Zamora, J. P., Lopretti, M., & Vega-Baudrit, J. R. (2020). Biorefinery of biomass of agro-industrial banana waste to obtain high-value biopolymers. *Molecules*, 25(17), 3829.
- 10 Mohan, A. A., Antony, A. R., Greeshma, K., Yun, J. H., Ramanan, R., & Kim, H. S. (2022). Algal biopolymers as sustainable resources for a net-zero carbon bioeconomy. *Bioresource Technology*, 344, 126397.
- 11 Khanra, A., Vasistha, S., Rai, M. P., Cheah, W. Y., Khoo, K. S., Chew, K. W., ... & Show, P. L. (2022). Green bioprocessing and applications of microalgae-derived biopolymers as a renewable feedstock: Circular bioeconomy approach. *Environmental Technology & Innovation*, 102872.
- 12 Singh, M., Patel, S. K., & Kalia, V. C. (2009). *Bacillus subtilis* as potential producer for polyhydroxyalkanoates. *Microbial cell factories*, 8(1), 1-11.
- 13 Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., & Alvarez, V. A. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging.
- 14 Lionetto, F., & Esposito Corcione, C. (2021). Recent applications of biopolymers derived from fish industry waste in food packaging. *Polymers*, 13(14), 2337.
- 15 Horue, M., Berti, I. R., Cacicedo, M. L., & Castro, G. R. (2021). Microbial production and recovery of hybrid biopolymers from wastes for industrial applications-a review. *Bioresource Technology*, 340, 125671.
- 16 Ranganathan, S., Dutta, S., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2020). Utilization of food waste streams for the production of biopolymers. *Heliyon*, 6(9), e04891.
- 17 Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Irvani, S., & Varma, R. S. (2021). Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano) materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydrate polymers*, 251, 116986.
- 18 Kostag, M., & El Seoud, O. A. (2021). Sustainable biomaterials based on cellulose, chitin and chitosan composites-A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100079.
- 19 Mekonnen, B. T., Ragothaman, M., & Palanisamy, T. (2017). Bifunctional hybrid composites from collagen biowastes for heterogeneous applications. *ACS omega*, 2(8), 5260-5270.
- 20 Martino, M., Perri, T., & Tamburro, A. M. (2002). Biopolymers and biomaterials based on elastomeric proteins. *Macromolecular Bioscience*, 2(7), 319-328.
- 21 Dassanayake, R. S., Acharya, S., & Abidi, N. (2018). Biopolymer-based materials from polysaccharides: Properties, processing, characterization and sorption applications. *Advanced sorption process applications*, 1-24.
- 22 Leij, F. R. V. D., & Witholt, B. (1995). Strategies for the sustainable production of new biodegradable polyesters in plants: a review. *Canadian journal of microbiology*, 41(13), 222-238.
- 23 Ojogbo, E., Ogunsona, E. O., & Mekonnen, T. H. (2020). Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials today sustainability*, 7, 100028.
- 24 Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A., & Vázquez, M. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, 68, 136-148.
- 25 Pinto, Loris, Maria Addolorata Bonifacio, Elvira De Giglio, Elisa Santovito, Stefania Cometa, Antonio Bevilacqua, and Federico Baruzzi. "Biopolymer hybrid materials: Development, characterization, and food packaging applications." *Food packaging and shelf life* 28 (2021): 100676.
- 26 Prochon, Mirosława, and Oleksandra Dzeikala. "Biopolymer composites as an alternative to materials for the production of ecological packaging." *Polymers* 13, no. 4 (2021): 592.
- 27 Kabir, E., Kaur, R., Lee, J., Kim, K. H., & Kwon, E. E. (2020). Prospects of biopolymer technology as an alternative option for non-degradable plastics and sustainable management of plastic wastes. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120536.

-
- 28 Paul, M., Cadar, O., Cadar, S., Chintoanu, M., Cioica, N., Fenesan, M., ... & Pascalau, V. (2011). Biopolimeri Naturali-Sursa de Materie Prima în Realizarea Ambalajelor Biodegradabile, în Vederea Protejării Mediului. *ProEnvironment/ProMediu*, 4(7).
- 29 Avcu, E., Bastan, F. E., Guney, M., Avcu, Y. Y., Rehman, M. A. U., & Boccaccini, A. R. (2022). Biodegradable polymer matrix composites containing graphene-related materials for antibacterial applications: A critical review. *Acta Biomaterialia*.
- 30 Beer-Lech, K.J.; Skic, A.; Skic, K.; Stropek, Z. Characterization of the Structural and Physical Properties of the Thermoplastic Starch Film with Kaolinite and Beeswax Addition. *Adv. Sci. Technol. Res. J.* 2022, 16, 312–323.
- 31 Maache-Rezzoug, Z.; Zarguili, I.; Loisel, C.; Queveau, D.; Buleon, A. Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after DIC hydrothermal treatment. *Carbohydr. Polym.* 2008, 74, 802–812.
- 32 Thiewes, H.J.; Steeneken, P.A. The glass transition and the sub-T_g endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content. *Carbohydr. Polym.* 1997, 32, 123–130.
- 33 Wang, B.; Xu, X.; Fang, Y.; Yan, S.; Cui, B.; Abd El-Aty, A.M. Effect of Different Ratios of Glycerol and Erythritol on Properties of Corn Starch-Based Films. *Front. Nutr.* 2022, 9, 882682.



POLITEHNICA University of Bucharest
Faculty of Materials Science and Engineering



Thesis Summary

Ph.D. Thesis

Hybrid materials with reduced environmental impact for food packaging industry

Keywords: *hybrid materials, structurally modified polysaccharides, packaging, biodegradability, compostability;*

Research Supervisor:
Prof. dr. eng. Alexandra Banu

PhD Student:
Eng. Ghizdăreanu Andra-Ionela

București
2023

Ph.D. Thesis Summary: *Hybrid Materials with Reduced Environmental Impact for Food Packaging Industry*

The Ph.D. thesis entitled "Hybrid Materials with Reduced Environmental Impact for Food Packaging Industry" brings significant contributions to the research on biodegradable materials, with a particular focus on their applications in the food packaging industry. The thesis comprises 7 chapters that highlight the progress made in this field and introduce innovative approaches to enhance packaging materials.

The thesis begins with a general overview of the current state of research on biodegradable composite/hybrid materials and their applications in the food packaging industry. This analysis helped identify gaps and challenges, emphasizing the research's importance. Subsequently, a conceptual framework was developed, integrating theoretical and methodological aspects. This framework provided a coherent structure to address the research problem, defining specific objectives and establishing evaluation criteria for hybrid films based on structurally modified polysaccharides for use in packaging materials. Experimental studies were conducted to investigate the effect of raw material sources on film properties and their suitability for packaging. These findings contributed to the optimal selection of raw materials for use in efficient and durable packaging materials. One of the significant contributions of the thesis was the application of enzymatic hydrolysis to modify the structure of polysaccharides, resulting in films with improved properties. Optimizing the structural modification process parameters through enzymatic hydrolysis led to films with superior forming and mechanical properties, offering new possibilities for biodegradable and sustainable packaging in the food industry. Another remarkable contribution focused on improving the properties of hybrid films by incorporating hydrolyzed pectin from citrus peels and cellulose nanocrystals (CNC). These films' structural properties, stability, biodegradability, and compostability were evaluated, revealing their potential for use in sustainable and environmentally friendly packaging solutions.

The Ph.D. thesis on "Hybrid Materials with Reduced Environmental Impact for Food Packaging Industry" presents original contributions, innovative approaches, and valuable perspectives in the development of biodegradable and sustainable packaging materials. The research conducted opens new directions for future studies in this field, promoting environmentally friendly practices in the food packaging industry.

Contents

LIST OF ABBREVIATIONS

INTRODUCTION. THE ECONOMIC AND SCIENTIFIC CONTEXT OF THE RESEARCH FIELD.....	3
PART I: CURRENT STATE OF RESEARCH IN THE FIELD OF BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIALS WITH APPLICATIONS IN THE FOOD INDUSTRY	4
CHAPTER 1: CURRENT STATE OF RESEARCH ON THE DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIALS	4
1.1 RENEWABLE AND REINTEGRATED SOURCES FOR OBTAINING BIODEGRADABLE MATERIALS	4
1.2 THE STEPS FOR OBTAINING STABLE BIODEGRADABLE MATERIALS FROM PLANT POLYSACCHARIDES.	4
1.3 ATTRIBUTES OF BIODEGRADABLE MATERIALS IN TERMS OF ENVIRONMENTAL STRESS AND WASTE ACCUMULATION.....	5
1.4 BIODEGRADABLE HYBRID MATERIALS.....	5
1.5 BIODEGRADABLE COMPOSITE MATERIALS.....	6
1.6 METHODS OF OBTAINING.....	6
1.7 CONCLUSIONS ON THE CURRENT STATE OF RESEARCH IN THE FIELD OF DEVELOPING COMPOSITE FILMS WITH APPLICATIONS IN THE FOOD INDUSTRY	6
CHAPTER 2: RESEARCH OBJECTIVES, DEVELOPMENT OF THE CONCEPTUAL RESEARCH MODEL, PRESENTATION AND DESCRIPTION OF WORKING METHODS AND EQUIPMENT REQUIRED TO ACHIEVE THE OBJECTIVES	7
2.1 STATEMENT OF THE RESEARCH PROBLEM, CONTEXT, AND RESEARCH SIGNIFICANCE	7
2.2 THE RESEARCH OBJECTIVES	7
2.3 THE CONCEPTUAL MODEL OF RESEARCH	7
PART II: ORIGINAL CONTRIBUTIONS REGARDING THE DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE HYBRID MATERIALS WITH APPLICATIONS IN THE FOOD INDUSTRY	8
CHAPTER 3: MATERIALS, METHODS, AND EQUIPMENT USED IN RESEARCH.....	8
3.1 <i>Methods for characterizing the properties of films</i>	8
CHAPTER 4: PRELIMINARY RESEARCH AND EXPERIMENTAL STUDIES ON THE EFFECT OF RAW MATERIAL SOURCE ON FILM PROPERTIES AND ITS APPLICATION IN PACKAGING PRODUCTION, AND RAW MATERIAL SELECTION.....	8
4.1 METHOD OF FILM OBTAINING	8
4.2 RESULTS AND DISCUSSIONS.....	9
4.2.1 RESULTS OBTAINED FROM THE ANALYSIS OF THE PHYSICOCHEMICAL AND FUNCTIONAL PROPERTIES OF THE RAW MATERIALS	9
4.2.2 <i>Results obtained from the use of the Taguchi model</i>	9
4.3 PARTIAL CONCLUSIONS	10
CHAPTER 5 EXPERIMENTAL ORIGINAL CONTRIBUTIONS ON THE OPTIMIZATION OF STRUCTURAL MODIFICATION PROCESS PARAMETERS FOR IMPROVING THE FILMOGENIC AND MECHANICAL PROPERTIES OF BIODEGRADABLE FILMS	11
5.1 THE STAGES OF THE STRUCTURAL MODIFICATION PROCESS	11
5.2 OPTIMIZING MECHANICAL PROPERTIES USING RSM WITH BBD EXPERIMENTAL DESIGN	11
5.3 CHARACTERIZATION OF THE OBTAINED HYBRID FILMS UNDER OPTIMIZED CONDITIONS AND EVALUATION OF THEIR PROPERTIES	11
5.4 RESULTS AND DISCUSSIONS	11
5.4.1 <i>Optimization of the process parameters for structural modification using RSM and BBD</i>	11
5.4.2 <i>The results obtained from the evaluation of the properties of AHO film under optimized conditions compared to AN film</i>	14
5.5 PARTIAL CONCLUSIONS	15
CAPITOLUL 6 EXPERIMENTAL RESEARCH ON OBTAINING STRUCTURALLY MODIFIED POLYSACCHARIDE FILMS	16
6.1 STRUCTURAL MODIFICATION OF OTHER MAJOR POLYSACCHARIDES	16
6.2 METHOD OF OBTAINING STRUCTURALLY MODIFIED POLYSACCHARIDE FILMS	16
6.3 ANALYSIS OF THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE PRODUCTS RESULTING FROM THE STRUCTURAL MODIFICATION PROCESS..	16
6.4 CHARACTERIZATION OF THE PROPERTIES OF THE STRUCTURALLY MODIFIED POLYSACCHARIDE FILMS	16

***Hybrid Materials with Reduced Environmental Impact
for Food Packaging Industry***

***Ghizdăreanu
Andra-Ionela***

6.5 RESULTS AND DISCUSSIONS.....	16
6.6 ANALYSIS OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE RESULTING PRODUCTS.....	16
6.7 OPTIMIZATION OF THE STRUCTURALLY MODIFIED POLYSACCHARIDE FILMS.....	17
6.8 PARTIAL CONCLUSIONS.....	17
7.1 METHOD OF OBTAINING REINFORCED FILMS - DESIGN OF EXPERIMENTAL PLANS.....	18
7.2 COMPARATIVE STUDY OF THE PROPERTIES OF REINFORCED HYBRID FILMS.....	18
7.3 CHARACTERIZATION OF THE PROPERTIES OF REINFORCED HYBRID FILMS.....	18
7.4 PRESENTATION OF EXPERIMENTAL RESULTS. EVALUATION OF THE PROPERTIES OF REINFORCED HYBRID FILMS.....	18
7.5 ANALYSIS OF RHEOLOGICAL, HYGROSCOPIC, AND BARRIER PROPERTIES OF REINFORCED HYBRID FILMS.....	18
7.5.1 <i>Characterization of properties associated with the manufacturing process and rheology</i>	18
7.5.2 <i>Characterization of hygroscopic properties</i>	19
7.5.3 <i>Characterization of barrier properties</i>	19
7.5.4 <i>Characterization of mechanical and strength properties</i>	19
7.6 EVALUATION OF THE THERMAL STABILITY OF BIOPOLYMERIC HYBRID FILMS.....	20
7.6.1 <i>DMA analysis</i>	20
7.6.2 <i>DSC analysis</i>	20
7.6.3 <i>TGA analysis</i>	20
7.7 EVALUATION OF THE STRUCTURAL PROPERTIES OF REINFORCED HYBRID FILMS.....	20
7.7.1 <i>FTIR analysis</i>	20
7.7.2 <i>SEM characterization</i>	20
7.8 EVALUATION OF DURABILITY AND STABILITY PROPERTIES OF REINFORCED HYBRID FILMS USING STANDARDIZED METHODS.....	21
7.8.1 <i>Accelerated aging and stability tests - ASLT</i>	21
7.8.2 <i>UV resistance</i>	22
7.9 EVALUATION OF BIODEGRADABILITY AND COMPOSTABILITY OF REINFORCED HYBRID FILMS USING STANDARDIZED METHODS.....	22
7.9.1 <i>Determination of safety and environmental compatibility properties - Migration test</i>	22
7.9.2 <i>Compostability of reinforced hybrid films</i>	23
7.9.3 <i>Biodegradability of reinforced hybrid films</i>	23
CHAPTER 8 GENERAL CONCLUSIONS, ORIGINAL CONTRIBUTIONS, AND FUTURE RESEARCH DIRECTIONS IN THE FIELD OF HYBRID MATERIALS.....	24
ORIGINAL CONTRIBUTIONS.....	24
LIST OF PUBLISHED PAPERS.....	25
REFERENCES.....	26

Introduction. The economic and scientific context of the research field.

In the food industry, a major goal has always been the use of materials and packaging methods to minimize food losses and provide safe and healthy food products.

Polymers widely used for food and beverage packaging are petrochemical polymers (known as plastics), which have gained popularity due to their high performance and low costs. According to Rhim et al. [1], approximately 40% of the global plastic production is used in the packaging industry, half of which is used for food packaging.

The use of plastic materials in food packaging leads to the emergence of negative environmental effects, among which the most important are: the disposal of these materials after use, in soil or water, generating waste due to insufficient attention to recycling; the lack of adequate spaces for storing plastic waste, especially in the food sector, in densely populated urban areas; environmental pollution with long-lasting degradation of plastic waste; the production of packaging materials from petroleum cannot be regenerated.

Studies show that the stability of fossil polymers in contact with environmental factors, chemicals, microorganisms, and moisture has led to a massive accumulation of plastic waste globally, with an alarming annual increase of 8.4%. Short-lived packaging products and applications where plastics are used for a short period of time are the most concerning, as plastics break down into microscopic particles smaller than 5 mm, which represent up to 30% of all plastic waste and end up in terrestrial and aquatic ecosystems, affecting the entire food chain [2].

The development of sustainable and biodegradable packaging materials made from renewable sources (biomass waste, animal by-products from the industry, carbohydrates, starch, vegetable fats and oils, bacteria) is urgently needed, primarily to move away from the use of fossil natural resources, to address the problem of environmental pollution caused by persistent plastic materials, and to conserve energy and the environment.

One solution to reduce the negative impact that the packaging industry has on the environment is the use of natural polymers. Biodegradable polymers, in order to be used in packaging, need to meet certain requirements: adequate sensory quality of the packaged product; high barrier properties; improved mechanical properties; high microbial stability; absence of toxic substances; no health risks; non-polluting nature; ease of industrial production and low costs [3]. Conventional plastics are used in various sectors. Approximately 95-99% of plastics are made from non-renewable sources, such as synthetic polymers derived from fossil fuels, produced by the petrochemical industries. These synthetic products are used in a wide range of applications, including the medical device sector, construction materials, and packaging. Currently, it is known that approximately 40% of annually produced synthetic polymers are used for food packaging [4].

The demand for packaging is increasing proportionally with the development of the food industry. Conventional petroleum-based plastics have supported the food industry at high levels, but they are not biodegradable, which has created serious environmental problems such as the threat to aquatic life and air quality degradation.

Therefore, biodegradable polymers, in the form of composite materials derived from sustainable sources, are being extensively studied and used as alternatives to replace synthetic polymer-based plastics and address current issues caused by plastic pollution [5].

Part I: Current state of research in the field of biodegradable composite materials with applications in the food industry

Chapter 1: Current state of research on the development of biodegradable composite materials

1.1 Renewable and reintegrated sources for obtaining biodegradable materials

Renewable and reintegrable sources that can be used for obtaining hybrid materials include, among others, derivatives derived from:

Plants and trees: Plant materials such as wood, straw, nut shells, plant fibers, etc., can be used to produce hybrid materials [6].

Biomass: Agricultural and forestry waste, such as corn stalks, sunflower stalks, wheat straw, etc., can be converted into materials through biorefining processes [7, 8, 9].

Algae: Algae can be used to produce films, such as agarose or alginate, which can then be used in hybrid materials [10, 11].

Microorganisms: Microorganisms can be ingenious in producing biopolymers, such as polyhydroxyalkanoates (PHA), which can be obtained from bacteria such as *Cupriavidus necator* or *Bacillus subtilis* [12, 13].

Food waste: Residual materials from the food industry, such as fruit and vegetable peels or fish scraps, can be valorized to produce biopolymers and then used in hybrid materials [14, 15, 16].

Polysaccharides: such as starch, pectin, cellulose, hemicellulose, and chitin, can be obtained from renewable sources such as potatoes, fruits, wood, or algae, and can be combined with other materials to form hybrid materials [17, 18].

Proteins, such as collagen or elastin, can also be used to form hybrid materials by combining them with other synthetic or natural components [19, 20].

1.2 The steps for obtaining stable biodegradable materials from plant polysaccharides.

To obtain stable films from plant polysaccharides, it is necessary to separate the polymer chains and bind the resulting fragments. The process of obtaining films from plant polysaccharides usually involves the following stages:

- Polysaccharide extraction: Polysaccharides are extracted from plant sources such as fruit or vegetable peels, seeds, stems, etc. This process may involve washing, crushing, solvent extraction, or other processing methods to release the polysaccharides from the plant matrix.
- Preparation of a film-forming solution: Extracted polysaccharides are often insoluble in water, so additional steps are required to disperse them in a suitable solvent. Solvents such as water, acids, alkaline solutions, or other organic solvents are typically used.
- Fragmentation of polysaccharide chains: The polysaccharide chains are then fragmented through various methods such as enzymatic or chemical hydrolysis, heat treatment, chemical treatment, or mechanical treatment. This fragmentation process results in smaller molecules/shorter polymer chains that can interact and bind together.
- Film formation: The resulting polysaccharide fragments are dispersed in a suitable medium such as water or an organic solvent, and a film-forming technique is applied. This can involve pouring the solution onto a flat surface and allowing the solvent to evaporate or using specific techniques such as freeze-drying or extrusion.

- Film stabilization: Additional treatment steps may be necessary to achieve stable films, such as drying, heat treatment, or treatment with a strengthening agent, to ensure cohesion and strength of the resulting film.

The addition of other compounds, such as plasticizers or strengthening agents, may also be necessary to improve the properties of the resulting film [21, 22, 23, 24].

1.3 Attributes of biodegradable materials in terms of environmental stress and waste accumulation.

A hybrid material needs to fulfill the following properties in terms of environmental stress and waste accumulation:

Biodegradability:

The material should be biodegradable, meaning it can naturally and rapidly break down into simpler substances under the influence of biological factors in the environment. This is essential to avoid long-term waste accumulation and allow the material to reintegrate into the natural substance cycle.

Reduced environmental impact:

The hybrid material should have a reduced impact on the environment throughout its lifecycle, including production, use, and disposal. This can be achieved through the use of renewable and sustainable sources, as well as by reducing the consumption of natural resources and associated carbon emissions during production and use.

Minimized waste generation:

The material should be designed to minimize waste generation during its production and use. This may include using efficient manufacturing processes, reducing material waste, and avoiding the use of toxic or hard-to-recycle substances.

Recyclability or compostability:

The hybrid material should be designed to enable efficient recycling or composting after use. Recycling would involve collecting and transforming the material into new products or components, while composting would allow it to decompose in a controlled environment and use the resulting product as organic fertilizer. These approaches would contribute to waste avoidance and efficient utilization of the material.

In general, developing an environmentally friendly and waste-reducing hybrid material requires an integrated approach, considering both the choice of renewable sources and optimizing production processes and material use to minimize environmental impact and waste generation [25, 26, 27].

1.4 Biodegradable hybrid materials

Biodegradable hybrid materials obtained from natural sources, usually from various agricultural products such as polysaccharides (starch and cellulose), proteins, or triglycerides (vegetable oils), are biodegradable and can play a significant role in mitigating environmental issues caused by the use of polymeric materials. Biodegradable polymers can be obtained through bacterial biosynthesis from natural materials, such as polysaccharide-based polyesters, or through chemical syntheses from renewable natural materials, for example, polyester obtained through starch fermentation.

Biopolymers can be classified based on their production process and source, and they can exhibit similar properties to those of synthetic biopolymers. There are three main groups of biopolymers, and this classification can be described as follows:

- Polymers produced using microorganisms, such as bacterial cellulose or substrate-derived polyhydroxyalkanoates (PHAs).

- Polymers synthesized through a classical polymerization process from biorenewable monomers, such as lactic acid, ethylene-vinyl alcohol (EVOH), polyvinyl alcohol (PVA), or petroleum-based materials.
- Polymers derived from various sustainable feedstocks, such as proteins (zein, gluten, whey protein, soy protein, and casein) and polysaccharides (cellulose, pectin, starch, and chitosan), which have gained significant interest in recent years [28].

1.5 Biodegradable composite materials

Composites are materials formed from multiple component materials that provide unique and significant chemical and physical characteristics when integrated, thereby resulting in a material with different properties. Their composition consists of individual constituent elements that remain separate and distinct within the structure. A biodegradable composite material can be composed of a natural matrix as the continuous phase and a dispersed or reinforcing phase. These characteristics make biodegradable composite materials an attractive alternative to traditional materials for ecological and sustainability reasons.

- Composite materials can be divided into three main types based on their morphology:
- Laminar composites are composed of multiple layers of material arranged in a specific structure, where each layer is bonded to the others through a single bonding matrix.
- Fibrous composites consist of reinforced fibers incorporated into a single matrix, also known as a reinforced matrix. The fibers can be made of various materials such as glass, carbon, or ceramics.

Particulate composites contain dispersed particles within a mixed matrix. These particles can vary in size and shape and can be made of materials such as ceramics or metals [29].

1.6 Methods of obtaining

Thin films made of plastic materials are used in a wide range of applications, from food and pharmaceutical packaging to electronics and optical devices. In recent decades, researchers have developed various techniques for fabricating films, involving different material processing methods. These techniques include solvent casting, casting, compression, spin coating, spray coating, dip coating, and layer-by-layer electrostatic deposition. Each technique has its advantages and disadvantages, and the choice of the appropriate technique depends on the desired film properties and application requirements. Therefore, it is important to understand the processes involved in each technique and how they can influence the properties of the resulting film.

1.7 Conclusions on the current state of research in the field of developing composite films with applications in the food industry

Research in the field of composite films for the food industry has advanced, highlighting the advantages and disadvantages of these materials. Composite films based on polysaccharides, such as starch and pectin, offer advantages such as biodegradability, reusability, and food safety. Enzymatic hydrolysis of complex polysaccharides can enhance their properties, including structure and barrier properties. The use of enzymes instead of acids presents advantages such as increased purity and process efficiency. Polysaccharide-based composite films can be environmentally friendly, biodegradable, and suitable for food packaging. Enzymatic hydrolysis of starch and pectin can improve film properties, including texture, barrier properties, and disintegration rate. This approach represents a promising direction for the development of composite materials in the food industry.

Chapter 2: Research objectives, development of the conceptual research model, presentation and description of working methods and equipment required to achieve the objectives

2.1 Statement of the research problem, context, and research significance

The main objective of the doctoral thesis titled "Hybrid Materials with Reduced Environmental Impact for Food Packaging Industry" is to design, obtain, characterize, and optimize enzymatically modified polysaccharide-based hybrid materials (composites). The films have a high potential for use as packaging materials in the food industry and may exhibit reduced environmental impact due to their potential biodegradability and compostability.

2.2 The research objectives

The general objective of the doctoral thesis is to design, obtain, characterize, and optimize structurally modified polysaccharide-based hybrid materials with potential use as biodegradable and compostable packaging in the food industry. This will be achieved by identifying and utilizing renewable sources of polysaccharides, optimizing the technological process of structural modification through enzymatic hydrolysis, and developing a hybrid material with improved physical, structural, optical, and mechanical properties compared to the native matrix. The material should have appropriate storage duration and stability while reducing its environmental impact. The doctoral thesis aims to accomplish the overall objective through *seven specific objectives*.

2.3 The conceptual model of Research

The conceptual model followed is represented in Fig. 2.1:

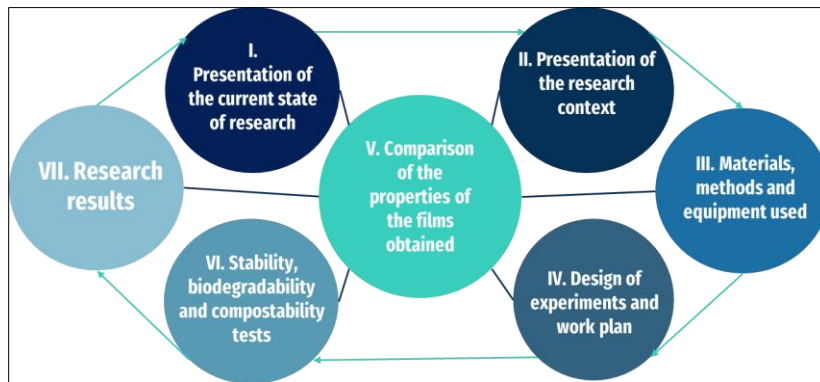


Figure 2.1. The conceptual model

The experimental design and research plan are presented in Figure 2.2:

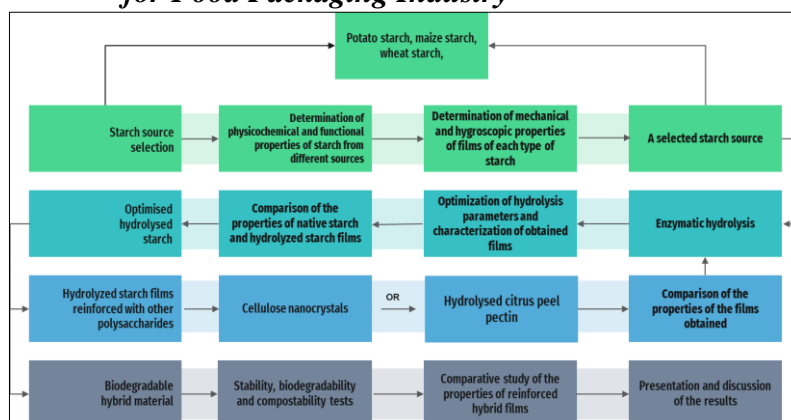


Figure 2.2. Research plan

Part II: Original contributions regarding the development of biodegradable hybrid materials with applications in the food industry

Chapter 3: Materials, methods, and equipment used in Research

This chapter provides detailed information on the materials used, research methods applied, and equipment used in conducting experimental research on the development of enzymatically modified polysaccharide-based hybrid materials.

3.1 Methods for Characterizing the properties of Films

To determine all the properties of polysaccharide-based hybrid films, analytical methods such as morphological, spectroscopic, and gravimetric methods were used. The experimental research was conducted at the laboratory of Team 12 - Polymer Composites and Nanocomposites, ICECHIM. A wide range of analytical techniques was employed to evaluate various characteristics of the hybrid films, including thermal, structural, mechanical, barrier, safety, protective, appearance, interaction with food simulants, processing, rheological, color, durability, deformation, and stability properties.

Chapter 4: Preliminary research and experimental studies on the effect of raw material source on film properties and its application in packaging production, and raw material selection

In the process of obtaining the film, the selection of the starch source is a crucial decision that can influence the quality of the final product. To obtain high-quality films from wheat, potato, and corn starch, experimental plans were conducted for each source using the Taguchi design with 3 variables and 3 levels. These variables (starch quantity, glycerol/starch ratio, and CH_3COOH concentration) were adjusted to achieve the best results. The experimental design method identifies influential factors and their interactions to improve the desired response. The experimental results aid in selecting the optimum for each starch source and comparing starch films from different sources based on other properties.

4.1 Method of film obtaining

The starch film was prepared using the casting method described by Beer-Lech, K.J., with minor modifications, using starch, glycerol (as a plasticizer), and CH_3COOH (Fig. 4.1). [30].

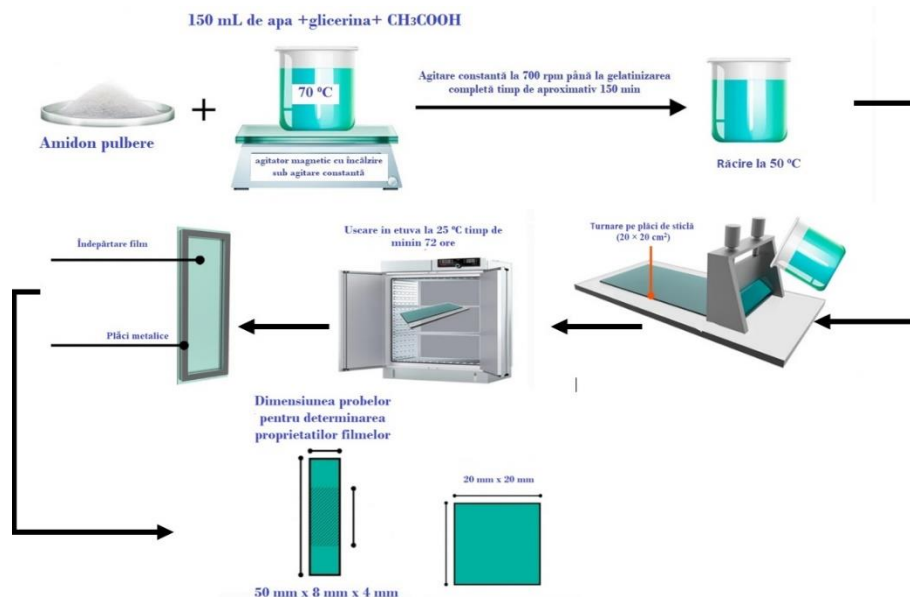


Figure 4.1. The workflow stages required to obtain the films (adapted according to Lu, X., (2022))
[Error! Bookmark not defined.]

4.2 Results and Discussions

4.2.1 Results obtained from the analysis of the physicochemical and functional properties of the raw materials

The analysis of the physicochemical and functional properties of different starch sources is essential in the production of films for food packaging. These properties are important in determining the suitable starch source to obtain a film with optimal properties.

4.2.2 Results obtained from the use of the Taguchi model.

Below, the results of the Taguchi model for each starch source - potato, wheat, and corn - are presented. The objective was to optimize the starch film production process and identify the best combinations of independent variables to achieve improved film properties.

4.2.2.1 Optimizing potato starch films

Statistical analysis of the experimental results - Based on the results, the optimal independent variables for obtaining potato starch films with maximum tensile strength are determined. These optimal conditions include a quantity of 15 g of potato starch, a glycerin-to-starch ratio of 1:1, and a concentration of 0.25 M of CH_3COOH . Figure 4.2 shows the specimens of potato starch-based films prepared for mechanical testing.



Figure 4.2. Specimens of potato starch-based films were prepared for mechanical testing

4.2.2.2 Optimization of wheat starch films

Statistical analysis of the experimental results - Based on the results, the optimal independent variables for obtaining wheat starch films are determined: wheat starch quantity of 20 g, glycerol-to-starch ratio of 1:3, and CH₃COOH concentration of 0.50 M. Fig. 4.3 shows specimens of wheat starch-based films prepared for mechanical testing.

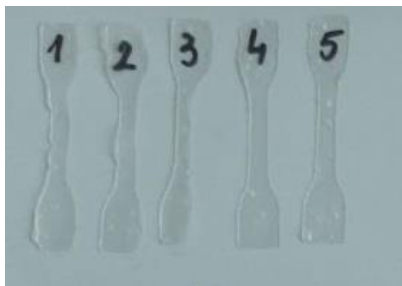


Figure 4.3 Specimens of wheat starch-based films were prepared for mechanical testing

4.2.2.3 Optimization of corn starch films

Statistical analysis of the experimental results - Based on the analysis of the results, the optimized levels are A2B1C1 for obtaining corn starch films with glycerol and CH₃COOH, which exhibit superior tensile strength. These levels involve the use of 20 g of corn starch, a glycerol-to-starch ratio of 1:2, and a CH₃COOH concentration of 0.50 M. Fig. 4.4 shows specimens of corn starch-based films prepared for mechanical testing.



Figure 4.4. Specimens of corn starch-based films were prepared for mechanical testing

4.3 Partial conclusions

The physicochemical and functional analysis of starch-based films has shown that corn starch has advantages in terms of moisture content, water absorption, solubility, and mechanical properties. It exhibited lower moisture content and water absorption, as well as lower solubility compared to potato and wheat starch. Additionally, corn starch films had a compact and uniform structure, providing better quality. The mechanical properties of these films were also superior to those made from other types of starch. Based on these findings, it can be concluded that corn starch is the most suitable for use in food films, especially in food packaging applications, where mechanical and barrier properties are crucial

Chapter 5 Experimental original contributions on the optimization of structural modification process parameters for improving the filmogenic and mechanical properties of biodegradable films

5.1 The stages of the structural modification process

Enzymatic hydrolysis was performed following the method described by Kong, H. (2018), with slight modifications using α -amylase (*Bacillus amyloliquefaciens*).

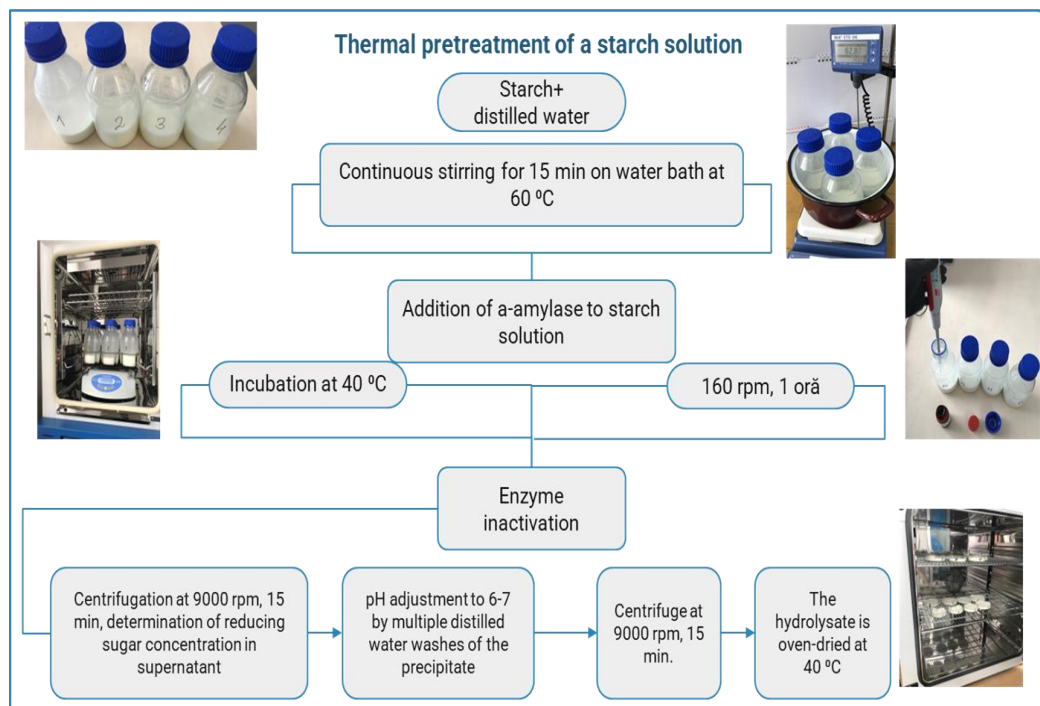


Figure 5.1. Structural modification of corn starch

5.2 Optimizing mechanical properties using RSM with BBD experimental design

By employing the RSM technique, the optimal parameters for the enzymatic hydrolysis process of corn starch were determined to achieve an optimal degree of hydrolysis (DH) and improved mechanical properties for hydrolyzed corn starch films.

5.3 Characterization of the obtained hybrid films under optimized conditions and evaluation of their properties

To evaluate the properties of the hydrolyzed starch films obtained under optimized conditions, the methods described in Chapter 3 were used. Additionally, the hydrolyzed starch films (HSF) were compared to native starch films (NSF) to assess the differences in their properties. All characterizations were conducted following standard procedures reported in the literature.

5.4 Results and Discussions

5.4.1 Optimization of the process parameters for structural modification using RSM and BBD

5.4.1.1 Results of the process optimization

In figures 5.2-5.5, the response surface plots of the quadratic polynomial and 2FI models are shown, illustrating the influence of the independent variables on DH, elongation at break, tensile strength, and Young's modulus of hydrolyzed corn starch and the films obtained from it.

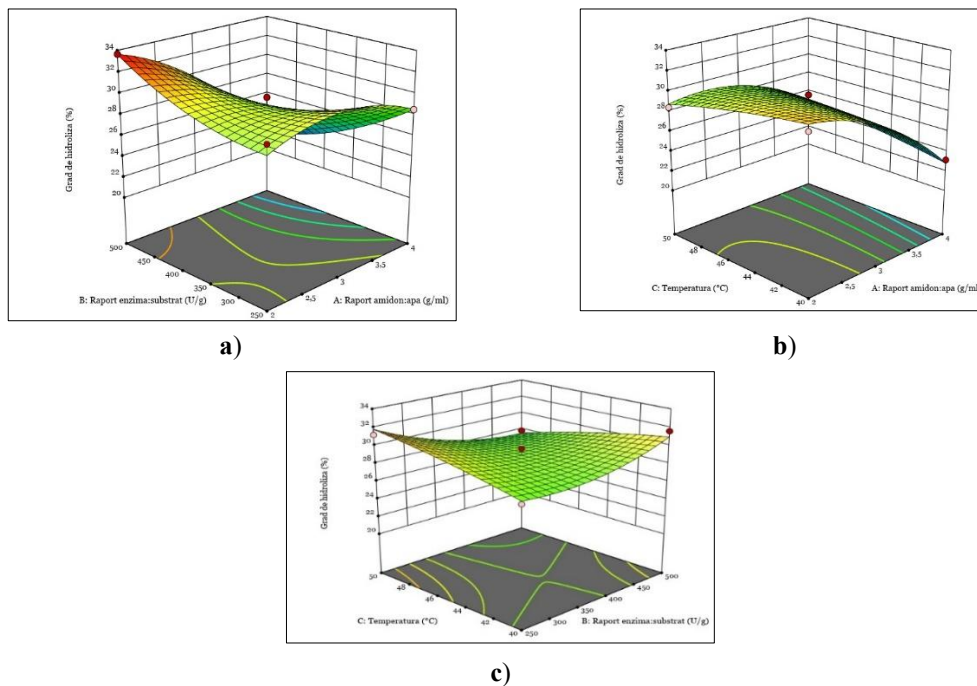


Figure 5.2 The response surface plots of the quadratic polynomial and 2FI models depicting the influence of the interaction between the independent variables on DH are shown as follows: a) the interaction between A and B; b) the interaction between A and C; c) the interaction between B and C

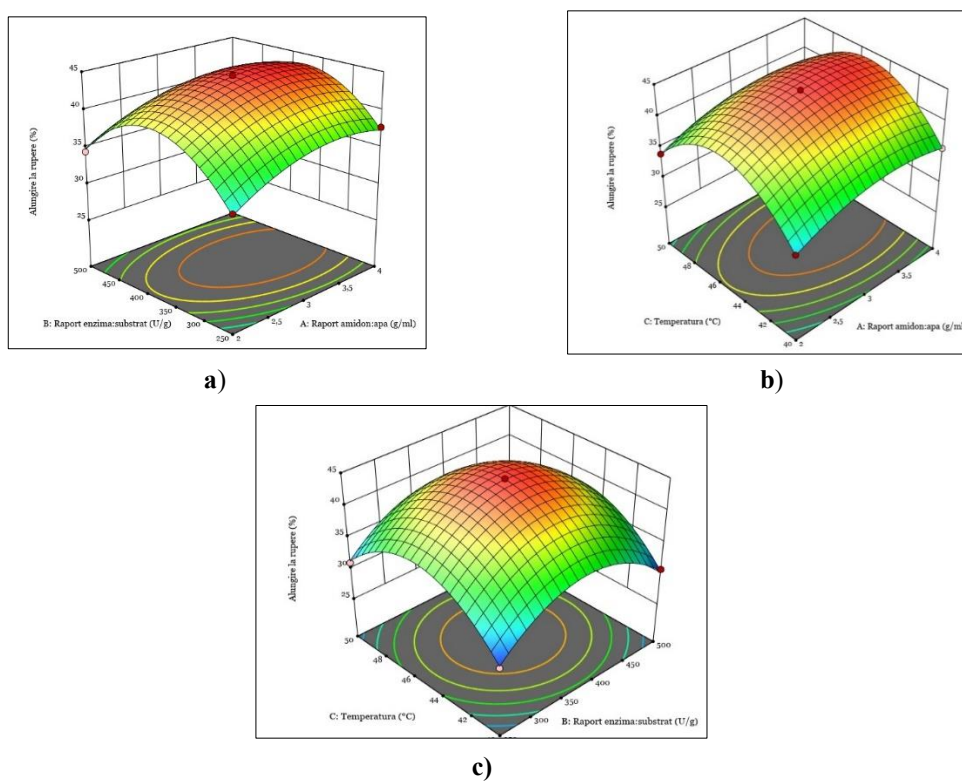


Figure 5.3 The response surface plots of the quadratic polynomial and 2FI models, representing the influence of the interaction between the independent variables on elongation at break, are as follows: a) the interaction between A and B; b) the interaction between A and C; c) the interaction between B and C.

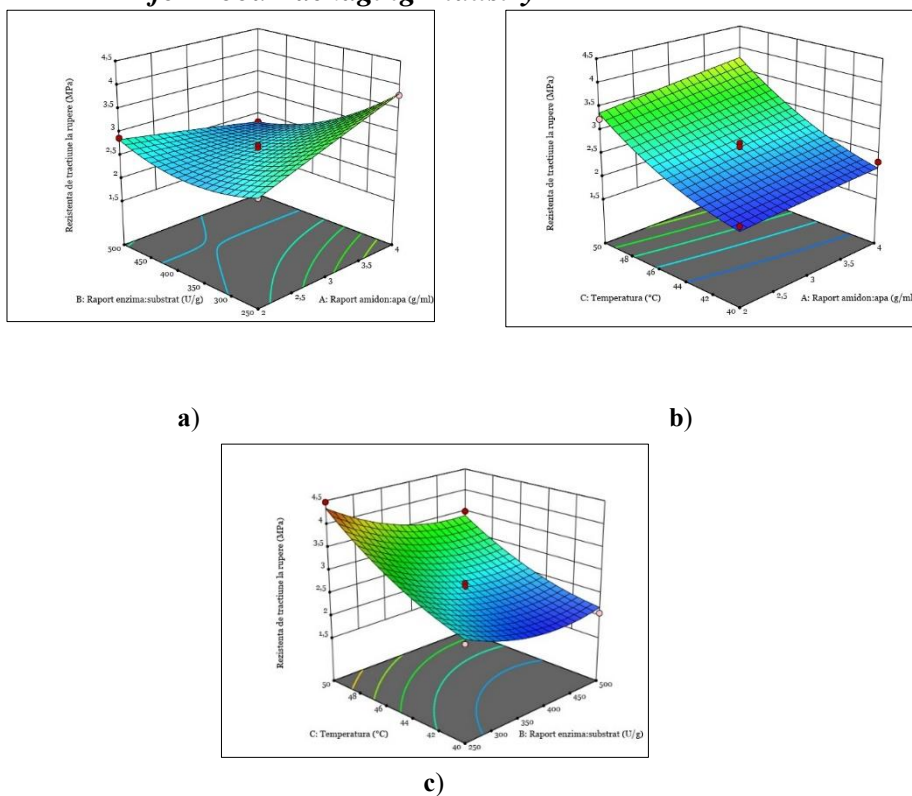


Figure 5.4 The response surface plots of the quadratic polynomial and 2FI models, representing the influence of the interaction between the independent variables on tensile strength, are as follows: a) the interaction between A and B; b) the interaction between A and C; c) the interaction between B and C

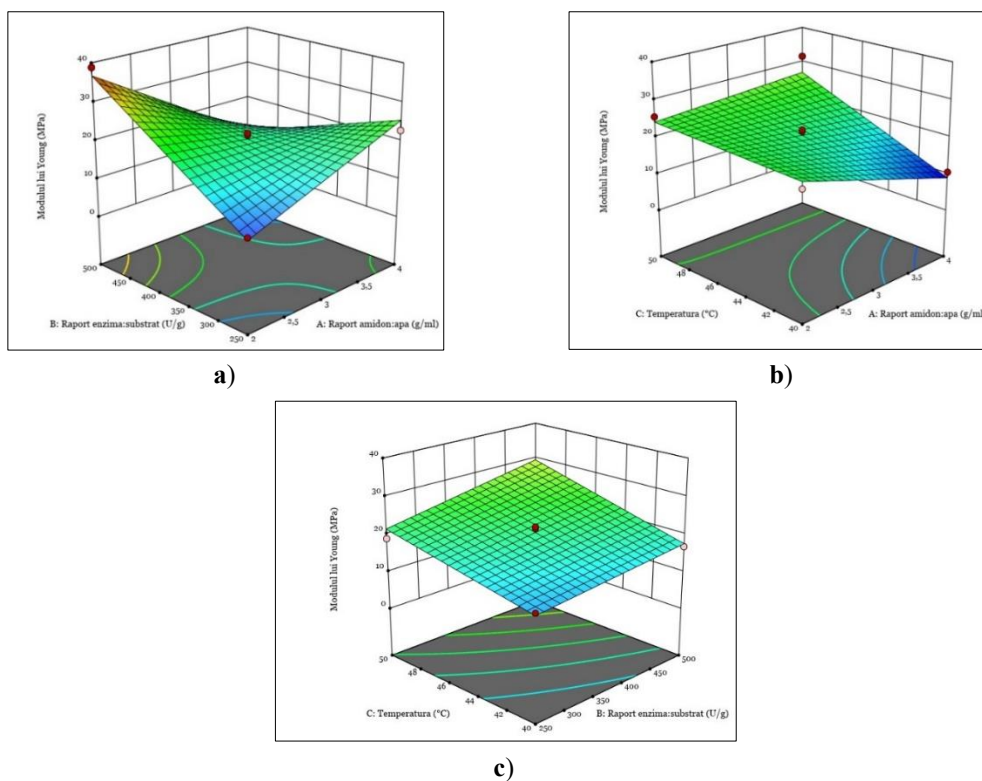


Figure 5.5 The response surface plots of the quadratic polynomial and 2FI models, representing the influence of the interaction between the independent variables on Young's modulus, are as follows: a) the interaction between A and B; b) the interaction between A and C; c) the interaction between B and C

5.4.2 The results obtained from the evaluation of the properties of AHO film under optimized conditions compared to AN film

5.4.2.1 Thermal analysis - DSC

Figure 5.6 shows the DSC thermal scans of the AN and AHO film samples.

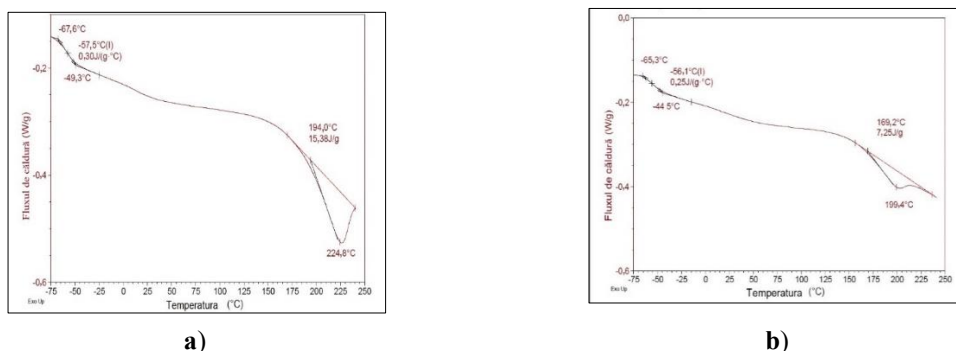


Figure 5.6 DSC thermograms of the hybrid films: a) AN; b) AHO

Two endothermic events were observed in the DSC thermograms of the two hybrid film samples. The first endothermic event could be observed between 169.2 °C and 199.4 °C for the AHO samples and between 194 °C and 224.8 °C for the AN sample. This first endothermic event could be associated with the melting of the starch, as observed by other researchers [31, 32].

5.4.2.2 AFM characterization

In this context, AFM characterization of the AHO sample was performed to investigate the effect of plasticizer concentration on surface roughness. Figure 5.7 shows two-dimensional images of the films, providing visual information about the surface topography of the sample.



Figure 5.7 2D images of the AHO samples characterized by AFM: a) 20 × 20 μm; b) 50 × 50 μm

The AHO sample exhibited S_q values ranging from 60 to 90 nm, indicating an intermediate surface roughness. This result was consistent with a previous study conducted by Wang B et al., where the main factor contributing to increased roughness in starch-based films was the glycerin content [33].

5.4.2.3 DMA Analysis

Figure 5.8 shows the storage modulus (E') and the damping factor ($\tan \delta$) spectra of the AN and AHO samples over a temperature range of -50 to 150 °C.

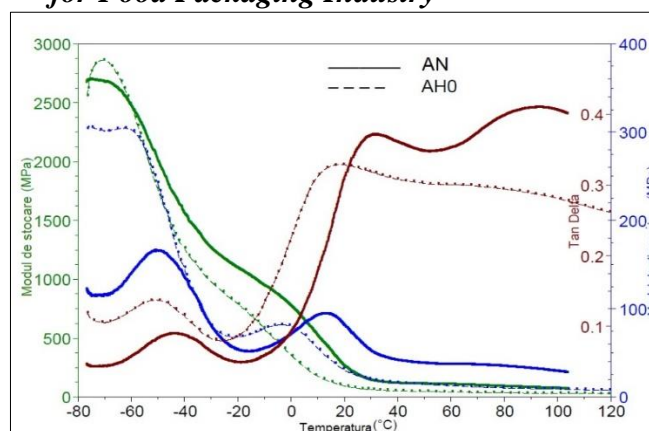


Figure 5.8 The storage modulus (E') and the damping factor ($\tan \delta$) spectra of the AN and AHO samples

The difference in storage modulus between the two film samples can be attributed to differences in molecular weight and crystalline structure of the starch in the films. The hydrolysis process can break down starch molecules into smaller fragments, resulting in a decrease in molecular weight and an amorphous structure. This can lead to a lower storage modulus and greater flexibility of the AHO sample compared to AN.

5.5 Partial conclusions

BBD and RSM were used in these experimental investigations to optimize the structural modification process through enzymatic hydrolysis for the hybrid films.

The experimental results showed that the ratio of corn starch to water, enzyme to substrate ratio, and incubation temperature significantly affected the mechanical properties of the AHO samples. The optimal conditions were found to be a corn starch-to-water ratio of 1:2.8, an enzyme-to-substrate ratio of 357 U/g, and an incubation temperature of 48 °C. The resulting AHO samples exhibited improved mechanical properties, including increased elasticity, strength, and rigidity, as well as higher values for water absorption index, transparency, and contact angle. The AHO samples showed superior energy dissipation properties compared to the AN samples, making them suitable for applications requiring shock absorption or impact resistance. These results were confirmed through various characterizations, including FTIR, DSC, DMA, and AFM. The experimental results demonstrated the potential of enzymatic hydrolysis to enhance the mechanical properties and energy dissipation of the AHO samples, expanding their potential applications in various industries.

Chapter 6 Experimental research on obtaining structurally modified polysaccharide films

6.1 Structural modification of other major polysaccharides

Figure 6.1 presents the process flow diagram for the structural modification through enzymatic hydrolysis of pectin from citrus peels.

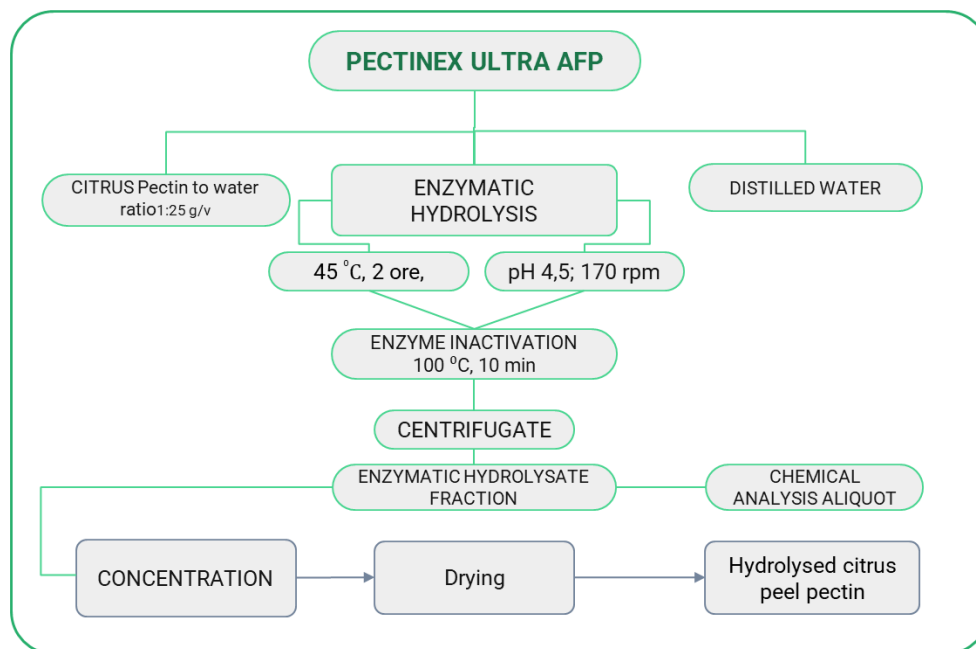


Figure 6.1 Process flow diagram for the structural modification process

6.2 Method of obtaining structurally modified polysaccharide films

Films made from enzymatically hydrolyzed pectin from citrus peels were obtained using the casting method described in Chapter 4, subsection 4.2, with minor modifications.

6.3 Analysis of the physicochemical properties of the products resulting from the structural modification process

The analysis of the physicochemical properties of the hydrolyzed pectin was performed according to the methods described in Chapter 3, subsection 3.4.1. This section describes the methods used to analyze the degree of esterification and molecular weight of the hydrolyzed pectin.

6.4 Characterization of the properties of the structurally modified polysaccharide films

The characterization of the properties of the films made from enzymatically hydrolyzed pectin from citrus peels was carried out according to the methods described in Chapter 3, subsection 3.4.2. This included considering properties associated with the manufacturing process and rheology, as well as properties related to mechanics and strength.

6.5 Results and Discussions

The monosaccharide composition and molecular weight of the hydrolyzed pectin from citrus peels were determined. From 2 g of citrus peel pectin, 1.22 g of hydrolyzed pectin (or POS) was obtained, resulting in an extraction yield of 61%.

6.6 Analysis of the physicochemical properties of the resulting products

a) HPLC analysis of the hydrolyzed pectin from citrus peels

Through chromatographic analysis, the fragmentation of pectin from citrus peels was confirmed, and predominant fractions of neutral sugars such as rhamnose, glucose, and galactose, as well as acidic sugars, particularly galacturonic acid, were identified.

b) LC/MS analysis

Through LC/MS analysis, the molecular weight distribution of pectic oligosaccharides (POS) from citrus peels was determined. The MS spectrum of the samples showed fragments with molecular weights ranging from 628 to 1738 Da, indicating the presence of POS with low molecular weight ($MS < 700$ Da) and medium molecular weight ($700 \text{ Da} < MS < 3000$ Da).

6.7 Optimization of the structurally modified polysaccharide films

Statistical analysis of the experimental results

The optimal levels were determined to be A2B2C1, allowing for the determination of optimal conditions for obtaining films from the mixture of hydrolyzed pectin, glycerol, and CH_3COOH , resulting in maximum tensile strength. These optimal conditions included a quantity of 20 g of hydrolyzed pectin, a glycerol to hydrolyzed pectin ratio of 1:3, and a concentration of 0.50 M of CH_3COOH .



Figure 6.2 Test specimens of films made from hydrolyzed pectin for mechanical testing

6.8 Partial conclusions

Based on the obtained experimental results, it can be concluded that structural modification through enzymatic hydrolysis can play an important role in improving the properties of polysaccharides, such as rheology, density, and mechanical properties of films.

- Compared to pectin from citrus peels, hydrolyzed pectin from citrus peels exhibited lower viscosity and density, suggesting an easier film-forming solution to process and homogenize at lower temperatures.
- Hydrolyzed pectin films showed higher elongation at break and tensile strength, indicating improved elasticity and load resistance.
- Hydrolyzed pectin can be processed more easily in film-forming solutions, leading to more efficient and cost-effective production of hybrid films. These results suggest that enzymatic hydrolysis can improve the properties of polysaccharides, which could have important applications in various fields such as food packaging, pharmaceuticals, or cosmetics.

Chapter 7 Experimental research on improving the properties of AHO films using structurally modified polysaccharides as reinforcement materials. Original contributions.

Chapter 7 focuses on the development of enzymatically hydrolyzed starch films reinforced with materials such as hydrolyzed pectin from citrus peels and CNC (cellulose nanocrystals), evaluating their structural properties, stability, biodegradability, and compostability.

7.1 Method of obtaining reinforced films - Design of experimental plans

The films obtained from hydrolyzed pectin from citrus peels were produced using the film production method detailed in Chapter 4, subsection 4.2, with minor modifications according to the steps.

7.2 Comparative study of the properties of reinforced hybrid films

7.3 Characterization of the properties of reinforced hybrid films

Optimal parameters were obtained for the two film variants (hydrolyzed corn starch with hydrolyzed pectin from citrus peels / CNC aqueous solution), which were used to produce optimal films. These films were subsequently characterized in comparison to AHO (enzymatically hydrolyzed starch) matrix samples. The developed film samples in the optimal variants for AHO, improved films with reinforcement materials such as hydrolyzed pectin from citrus peels (AH-HPO), and films with CNC aqueous solution (AHO-NCC) were characterized regarding the properties mentioned in Chapter 3, subsection 3.4.3.

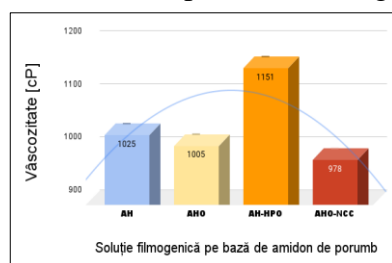
7.4 Presentation of experimental results. Evaluation of the properties of reinforced hybrid films

The objective of this comparative study was to assess the possibility of obtaining films with different properties and their potential use as reinforced hybrid materials in various applications for food packaging. Therefore, their structural properties were explored.

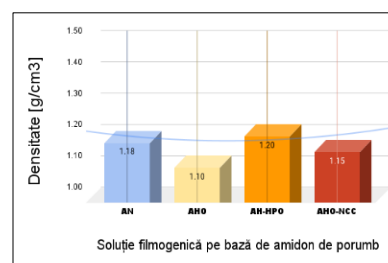
7.5 Analysis of rheological, hygroscopic, and barrier properties of reinforced hybrid films

7.5.1 Characterization of properties associated with the manufacturing process and rheology

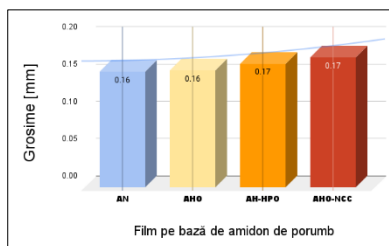
Viscosity, density, and thickness of films - The results obtained from the characterization of reinforced hybrid films are presented in Figure 7.1.



a)



b)



c)

Figure 7.1 Parameters of film-forming solutions/reinforced hybrid films: a) viscosity; b) density; and c) thickness;

7.5.2 Characterization of hygroscopic properties

Changes in the values obtained for AN, AHO, AH-HPO, and AHO-NCC samples can be presented as follows:

- UM values are relatively similar among AHO, AH-HPO, and AHO-NCC samples.
- Solubility values increase from AHO to AH-HPO and then to AHO-NCC, indicating that the addition of hydrolyzed pectin and CNC increases the solubility of the films.
- WVTR values increase from AHO to AH-HPO and then to AHO-NCC, indicating that the addition of other polysaccharides increases the water absorption and swelling capacity of the films.

7.5.3 Characterization of barrier properties

The values obtained from the WVTR determination are represented in Figure 7.2

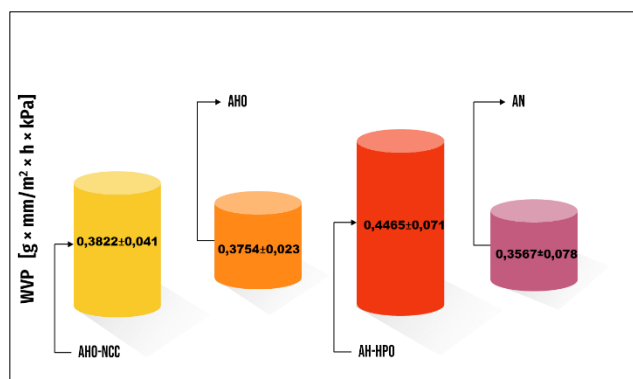


Figure 7.2 The values obtained from the WVTR determination

7.5.4 Characterization of Mechanical and strength properties

Young's modulus, tensile strength, elongation at break

The results were obtained from the determination of mechanical properties for four reinforced hybrid film samples: AN, AHO, AH-HPO, and AHO-NCC. In terms of elongation at break, AHO exhibited the highest value, suggesting that this type of hydrolyzed starch sample had better elongation capacity during loading and deformation. On the other hand, AH-HPO had the lowest elongation at break value, indicating higher resistance to deformation. Tensile strength was highest for the AH-HPO sample, suggesting that the addition of hydrolyzed citrus peel pectin improves the film's strength.

7.6 Evaluation of the thermal stability of biopolymeric hybrid films

7.6.1 DMA analysis

Regarding the stiffness and flexibility of the AN, AHO, AH-HPO, and AHO-NCC hybrid film samples, we can observe that in terms of stiffness, the AHO1 sample is the most rigid, while the AHO-NCC1 sample is the least rigid. In terms of flexibility, the AHO2 sample exhibits the best flexibility, while AH-HPO2 and AN2 samples have better flexibility compared to the other samples. Overall, AHO and AH-HPO samples demonstrate higher stiffness and energy absorption capacity compared to native starch (AN), and the presence of cellulose nanocrystals in the AHO-NCC sample appears to reduce stiffness. This information can be useful in the development of hybrid films for various applications.

7.6.2 DSC analysis

DSC analysis of the four samples reveals significant differences highlighted by the obtained values for the first endothermic event and glass transition temperature (T_g).

7.6.3 TGA analysis

TGA analysis shows that the reinforced hybrid films exhibit different thermal behaviors compared to pure starch, and the modification of the structure or addition of other components can significantly influence the thermal behavior of these films.

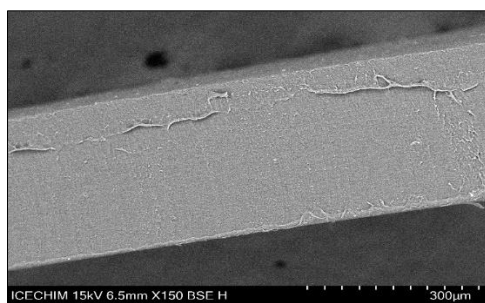
7.7 Evaluation of the structural properties of reinforced hybrid films

7.7.1 FTIR analysis

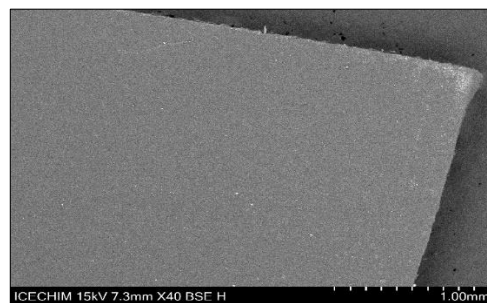
FTIR spectral analysis provided valuable information regarding the structural modifications of the structurally modified starch films through enzymatic hydrolysis and the addition of hydrolyzed pectin from citrus peels or CNC. Overall, the results suggest that the structural changes made to the starch films and their improvement through hydrolysis or the addition of CNC and hydrolyzed pectin lead to superior mechanical and barrier properties.

7.7.2 SEM characterization

SEM characterization of the AHO, AH-HPO, and AHO-NCC samples can be observed in Figure 7.3. In the case of hydrolyzed starch films, hydrolysis and the addition of CNC and hydrolyzed pectin from citrus peels can influence their morphology and surface, resulting in different physical and mechanical properties compared to the matrix of the AN sample.



a)



b)

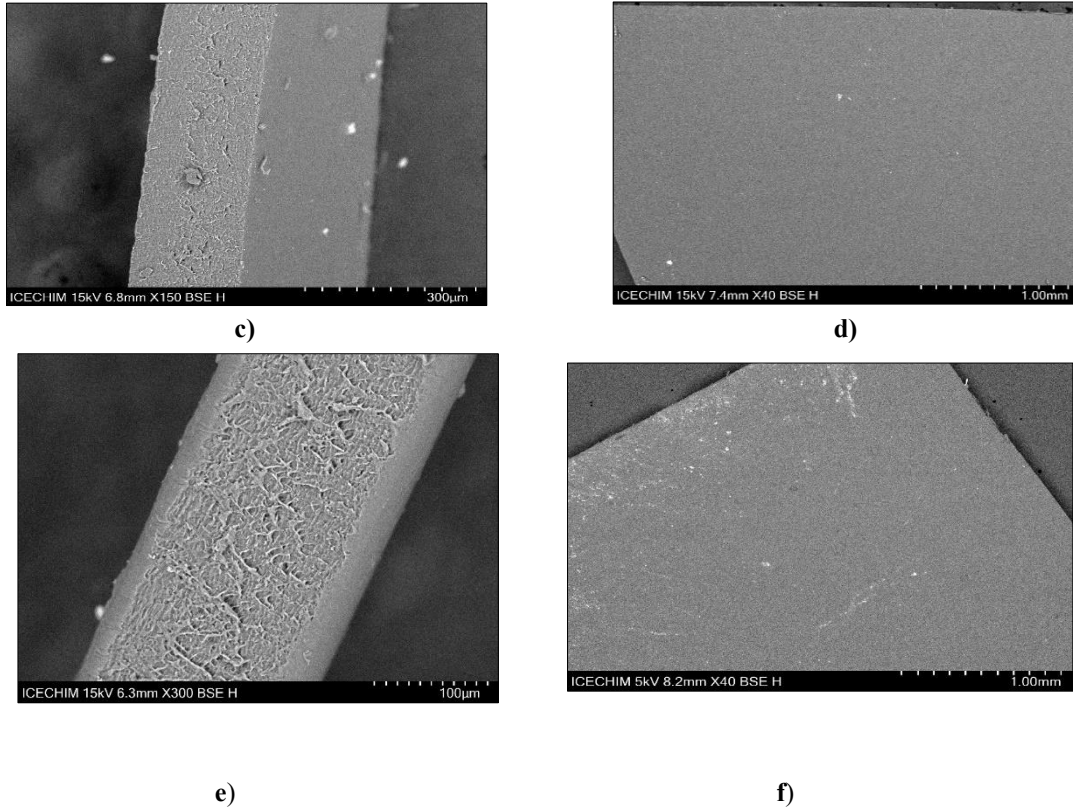


Figure 7.3 Macroscopic aspects on the surface and in cross-section of reinforced hybrid films: a) and b) AHO; c) and d) AH-HPO; e) and f) AHO-NCC

SEM analysis suggests that the addition of CNC may be a more favorable option for improving the properties of AHO samples compared to the addition of citrus pectin.

7.8 Evaluation of durability and stability properties of reinforced hybrid films using standardized methods

7.8.1 Accelerated aging and stability tests - ASLT

The ASLT test was conducted to estimate the time to degradation of AHO, AH-HPO, and AHO-NCC samples based on their hygroscopicity and elasticity depreciation. The test involved subjecting the samples to accelerated temperatures and different RH conditions (Fig. 7.4).



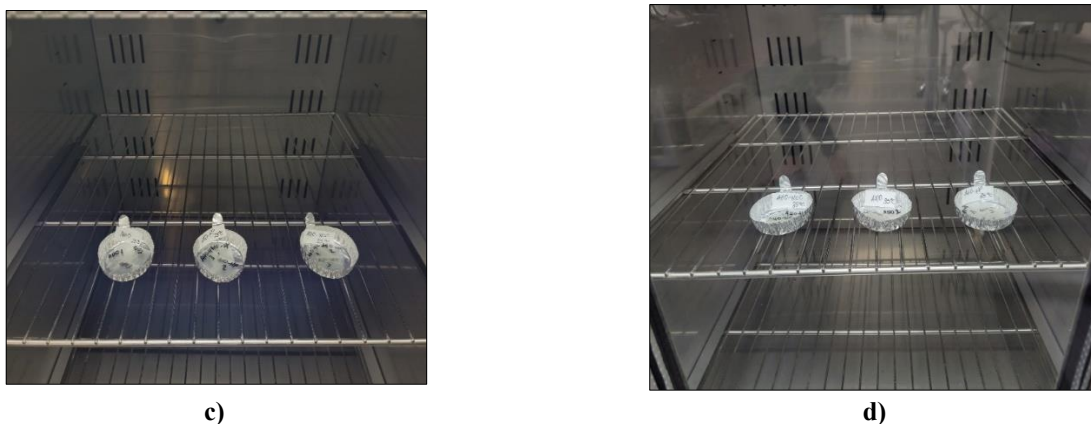


Figure 7.4 Reinforced hybrid film samples in the climate chamber, AHO, AH-HPO, and AHO-NCC: a) climate chamber; b) 13 °C; c) 25 °C; and d) 33 °C

The aim was to determine the time interval estimated for 5% of the samples to degrade under normal temperature conditions. Figure 7.16 and Table 7.11 show the probability degradation curves under three distinct temperature and RH conditions during the 60-day test, as well as the estimated time to degradation under normal temperature and RH conditions for the tested samples.

7.8.2 UV resistance

To determine the UV resistance of the reinforced hybrid films, tests are performed on the mechanical properties after the aging process is completed (Figure 7.5).

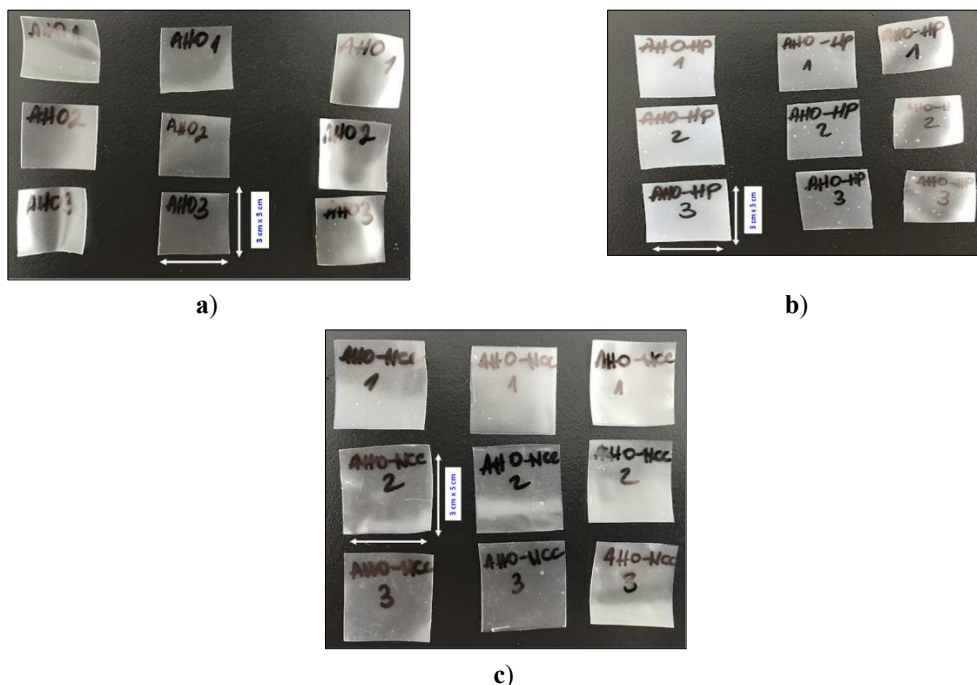


Figure 7.5 Reinforced hybrid film samples after UV aging test: a) AHO; b) AH-HPO; and c) AHO-NCC

7.9 Evaluation of biodegradability and compostability of reinforced hybrid films using standardized methods

7.9.1 Determination of safety and environmental compatibility properties - Migration test

Migration tests were conducted on the hybrid film samples to simulate storage and filling conditions with food. Each used sample had a rectangular shape with a total surface area of 2 x 5 cm². The tests involved exposing these samples to three types of food simulants.

7.9.2 Compostability of reinforced hybrid films

To assess the compostability process, the hybrid film samples were buried in the soil alongside plant waste for a period of 15 days, and their weight loss was measured.

7.9.3 Biodegradability of reinforced hybrid films

Biodegradability was evaluated through weight loss during the soil burial test for 180 days. Figure 7.6 and Figure 7.7 illustrate the working steps according to the method described earlier in Chapter 3.

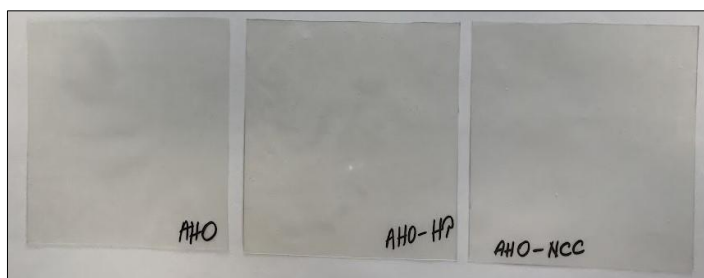


Figure 7.6 Reinforced hybrid film samples: AHO; AH-HPO; and AHO-NCC.

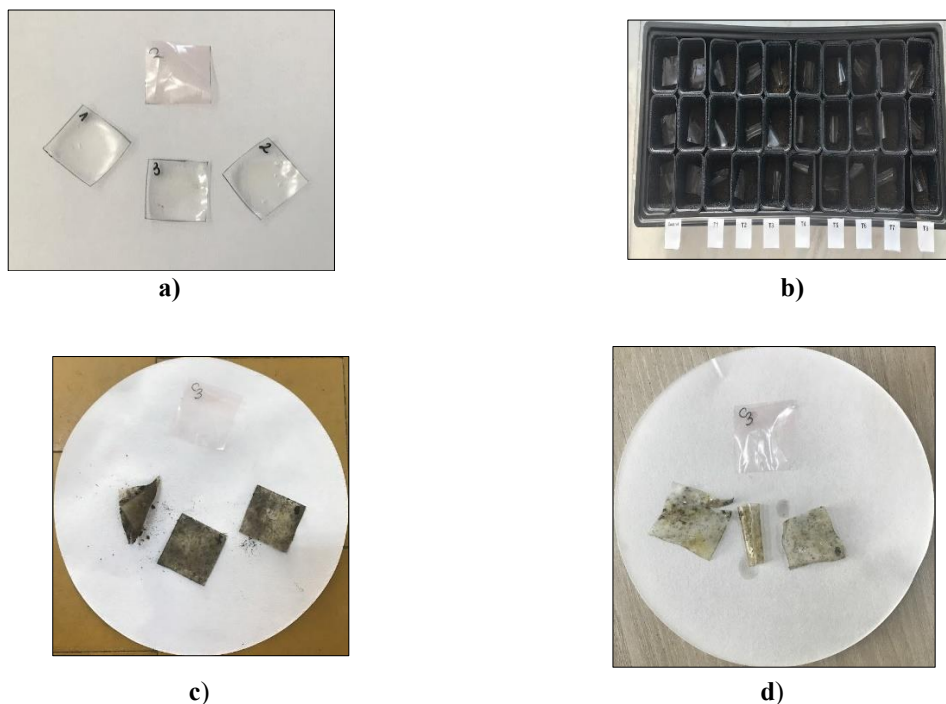


Figure 7.7 Preparing samples throughout the soil biodegradability test: a) film samples before the test; b) burial in soil; c) soil removal from samples after a few days; d) preparation of samples for subsequent characterization

Biodegradability was evaluated through weight loss during the soil burial test (initially for 30 days, but the test continued for up to 6 months).

Chapter 8 General Conclusions, original contributions, and future research directions in the Field of hybrid materials

Original contributions

The doctoral thesis entitled "Hybrid Materials with Reduced Environmental Impact for Food Packaging Industry" brings numerous contributions to the research on biodegradable materials, with a particular focus on their applications in the food industry. Within the experimental research, significant progress has been made in this direction, and some notable achievements are included in the thesis chapters in the following order:

- In Chapters 1, 2, and 3, a synthesis of the current state of research in the field of biodegradable composite/hybrid materials, particularly their applications in the food industry, was conducted. This analysis helped identify current gaps and challenges and provided a solid foundation for justifying the importance and relevance of this research in the field.

- In Chapter 4, a detailed conceptual framework was developed. This model integrated theoretical and methodological aspects, providing a coherent framework for addressing the research problem. Specific research objectives were defined, suitable methods for analysis and characterization were identified, and performance evaluation criteria for structurally modified polysaccharide-based hybrid films for packaging were established.

- Chapter 5 involved preliminary experimental studies to investigate the effect of starch sources on film properties and their use in packaging production. Three starch sources were evaluated and compared, analyzing their physical, mechanical, and barrier characteristics. This information provided a solid basis for the optimal selection of materials to achieve efficient and sustainable packaging.

- In Chapter 6, one particularly relevant contribution of this doctoral thesis and a novel element in the field of packaging development was the application of enzymatic hydrolysis to corn starch and citrus peel pectin. This approach allowed for the modification of the polysaccharide structures, resulting in films with improved properties. Original experimental contributions were also made by optimizing the enzymatic hydrolysis parameters of corn starch and citrus peel pectin. By optimizing the enzymatic hydrolysis parameters, films from hydrolyzed starch with superior film-forming and mechanical properties were obtained. This optimization opened new perspectives for the production of biodegradable and sustainable packaging in the food industry.

- Chapter 7 involved other original contributions regarding the improvement of AHO properties through the use of hydrolyzed citrus peel pectin and CNC as reinforcement materials. The structural properties, stability, biodegradability, and compostability of these hybrid films resulting from their combination were evaluated. These studies highlighted the potential of these reinforced hybrid films for use in sustainable and eco-friendly packaging in the food industry.

Through these original contributions and the experimental studies conducted in this doctoral thesis, a new vision has been brought to the enhancement of hybrid materials for packaging in the food industry while also having a reduced impact on the environment. These experimental results have significant implications for the development of sustainable solutions in the packaging field and can contribute to reducing the negative environmental impact of packaging in the food industry.

List of published papers

Participation in scientific conferences

1. A.-I. Ghizdareanu, A. Banu “Film-forming properties of different starch products available on the Romanian market”. - (Poster)- The International Scientific Conference „Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering”, - (Poster)- NanoBioMat, 24 - 26 Noiembrie, Bucuresti, 2022
2. A.-I. Ghizdareanu, A. Banu, A. Vlaicu „Film-forming properties of enzymatically hydrolyzed corn starch”. - (Poster)- International Symposium - Priorities of Chemistry for a Sustainable Development – PRIOCHEM” – Editia a XVIII-a, 26-28 Octombrie, Bucuresti, 2022
3. A.-I. Ghizdareanu, A. Banu, A. Ionita. “Biodegradability and Stability Study of Biopolymer Films Based on Hydrolysed Corn Starch” - (Comunicare orala) - 9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMAT, 24 - 26 Noiembrie, Bucuresti, 2022
- 4.

List of published works in the field of the Ph.D. thesis

1. C. Bilbie, A. Ghizdareanu, Comparative analysis of estimated shelf life approaching accelerated aging methods’, „Agriculture for life, Life for Agriculture 2020, Scientific Bulletin. Series F. Biotechnologies, Vol. XXV, No. 1, 2021
2. Pasarin, D.; Ghizdareanu, A.-I.; Enascuta, C.E.; Matei, C.B.; Bilbie, C.; Paraschiv-Palada, L.; Veres, P.-A. Coating Materials to Increase the Stability of Liposomes. *Polymers* 2023, 15, 782. <https://doi.org/10.3390/polym15030782>
1. Ghizdareanu, A.-I.; Pasarin, D.; Banu, A.; Ionita (Afilipoaei), A.; Enascuta, C.E.; Vlaicu, A. Accelerated Shelf-Life and Stability Testing of Hydrolyzed Corn Starch Films. *Polymers* 2023, 15, 889. <https://doi.org/10.3390/polym15040889>
2. Pasarin, D.; Ghizdareanu, A.-I.; Teodorescu, F.; Rovinaru, C.; Banu, A. Characterization of Pectin Oligosaccharides Obtained from Citrus Peel Pectin. *Fermentation* 2023, 9, 312. <https://doi.org/10.3390/fermentation9030312>
3. Ghizdareanu, A.-I.; Banu, A.; Pasarin, D.; (Afilipoaei), A.I.; Nicolae, C.-A.; Gabor, A.R.; Pătroi, D. Enhancing the Mechanical Properties of Corn Starch Films for Sustainable Food Packaging by Optimizing Enzymatic Hydrolysis. *Polymers* 2023, 15, 1899. <https://doi.org/10.3390/polym15081899>

References

- 1 Rhim, J.W., Park, H.M. and Ha, C.S., 2013. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in polymer science*, 38(10-11), pp.1629-1652.
- 2 Oliveira, J., Belchior, A., da Silva, V. D., Rotter, A., Petrovski, Ž., Almeida, P. L., ... & Gaudêncio, S. P. (2020). Marine environmental plastic pollution: mitigation by microorganism degradation and recycling valorization. *Frontiers in Marine Science*, 7, 567126.
- 3 Gupta, V., Biswas, D., & Roy, S. (2022). A comprehensive review of biodegradable polymer-based films and coatings and their food packaging applications. *Materials*, 15(17), 5899.
- 4 Mangaraj, S., Yadav, A., Bal, L.M., Dash, S.K., Mahanti, N.K., 2019. Application of biodegradable polymers in food packaging industry: a comprehensive review. *Journal of Packaging Technology and Research* 3 (1), 77–96.
- 5 Shah, T. V., & Vasava, D. V. (2019). A glimpse of biodegradable polymers and their biomedical applications. *e-Polymers*, 19(1), 385-410.
- 6 Liu, C., Luan, P., Li, Q., Cheng, Z., Xiang, P., Liu, D., ... & Zhu, H. (2021). Biopolymers derived from trees as sustainable multifunctional materials: a review. *Advanced Materials*, 33(28), 2001654.
- 7 Boneberg, B. S., Machado, G. D., Santos, D. F., Gomes, F., Faria, D. J., Gomes, L. A., & Santos, F. A. (2016). Biorefinery of lignocellulosic biopolymers. *Revista Eletrônica Científica da UERGS*, 2(1), 79-100.
- 8 Koutinas, A. A., Vlysidis, A., Pleissner, D., Kopsahelis, N., Garcia, I. L., Kookos, I. K., ... & Lin, C. S. K. (2014). Valorization of industrial waste and by-product streams via fermentation for the production of chemicals and biopolymers. *Chemical Society Reviews*, 43(8), 2587-2627.
- 9 Redondo-Gómez, C., Rodríguez Quesada, M., Vallejo Astúa, S., Murillo Zamora, J. P., Lopretti, M., & Vega-Baudrit, J. R. (2020). Biorefinery of biomass of agro-industrial banana waste to obtain high-value biopolymers. *Molecules*, 25(17), 3829.
- 10 Mohan, A. A., Antony, A. R., Greeshma, K., Yun, J. H., Ramanan, R., & Kim, H. S. (2022). Algal biopolymers as sustainable resources for a net-zero carbon bioeconomy. *Bioresource Technology*, 344, 126397.
- 11 Khanra, A., Vasistha, S., Rai, M. P., Cheah, W. Y., Khoo, K. S., Chew, K. W., ... & Show, P. L. (2022). Green bioprocessing and applications of microalgae-derived biopolymers as a renewable feedstock: Circular bioeconomy approach. *Environmental Technology & Innovation*, 102872.
- 12 Singh, M., Patel, S. K., & Kalia, V. C. (2009). *Bacillus subtilis* as potential producer for polyhydroxyalkanoates. *Microbial cell factories*, 8(1), 1-11.
- 13 Bugnicourt, E., Cinelli, P., Lazzeri, A., & Alvarez, V. A. (2014). Polyhydroxyalkanoate (PHA): Review of synthesis, characteristics, processing and potential applications in packaging.
- 14 Lionetto, F., & Esposito Corcione, C. (2021). Recent applications of biopolymers derived from fish industry waste in food packaging. *Polymers*, 13(14), 2337.
- 15 Horue, M., Berti, I. R., Cacicedo, M. L., & Castro, G. R. (2021). Microbial production and recovery of hybrid biopolymers from wastes for industrial applications-a review. *Bioresource Technology*, 340, 125671.
- 16 Ranganathan, S., Dutta, S., Moses, J. A., & Anandharamakrishnan, C. (2020). Utilization of food waste streams for the production of biopolymers. *Heliyon*, 6(9), e04891.
- 17 Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Irvani, S., & Varma, R. S. (2021). Starch, cellulose, pectin, gum, alginate, chitin and chitosan derived (nano) materials for sustainable water treatment: A review. *Carbohydrate polymers*, 251, 116986.
- 18 Kostag, M., & El Seoud, O. A. (2021). Sustainable biomaterials based on cellulose, chitin and chitosan composites-A review. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100079.
- 19 Mekonnen, B. T., Ragothaman, M., & Palanisamy, T. (2017). Bifunctional hybrid composites from collagen biowastes for heterogeneous applications. *ACS omega*, 2(8), 5260-5270.
- 20 Martino, M., Perri, T., & Tamburro, A. M. (2002). Biopolymers and biomaterials based on elastomeric proteins. *Macromolecular Bioscience*, 2(7), 319-328.
- 21 Dassanayake, R. S., Acharya, S., & Abidi, N. (2018). Biopolymer-based materials from polysaccharides: Properties, processing, characterization and sorption applications. *Advanced sorption process applications*, 1-24.
- 22 Leij, F. R. V. D., & Witholt, B. (1995). Strategies for the sustainable production of new biodegradable polyesters in plants: a review. *Canadian journal of microbiology*, 41(13), 222-238.
- 23 Ojogbo, E., Ogunsona, E. O., & Mekonnen, T. H. (2020). Chemical and physical modifications of starch for renewable polymeric materials. *Materials today sustainability*, 7, 100028.
- 24 Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A., & Vázquez, M. (2017). Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids*, 68, 136-148.
- 25 Pinto, Loris, Maria Addolorata Bonifacio, Elvira De Giglio, Elisa Santovito, Stefania Cometa, Antonio Bevilacqua, and Federico Baruzzi. "Biopolymer hybrid materials: Development, characterization, and food packaging applications." *Food packaging and shelf life* 28 (2021): 100676.
- 26 Prochon, Miroslawa, and Oleksandra Dzeikala. "Biopolymer composites as an alternative to materials for the production of ecological packaging." *Polymers* 13, no. 4 (2021): 592.
- 27 Kabir, E., Kaur, R., Lee, J., Kim, K. H., & Kwon, E. E. (2020). Prospects of biopolymer technology as an alternative option for non-degradable plastics and sustainable management of plastic wastes. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120536.
- 28 Paul, M., Cadar, O., Cadar, S., Chintoanu, M., Cioica, N., Fenesan, M., ... & Pascalau, V. (2011). Biopolimeri Naturali-Sursa de Materie Prima în Realizarea Ambalajelor Biodegradabile, în *Vederea Protejării Mediului. ProEnvironment/ProMediu*, 4(7).

-
- 29 Avcu, E., Bastan, F. E., Guney, M., Avcu, Y. Y., Rehman, M. A. U., & Boccaccini, A. R. (2022). Biodegradable polymer matrix composites containing graphene-related materials for antibacterial applications: A critical review. *Acta Biomaterialia*.
- 30 Beer-Lech, K.J.; Skic, A.; Skic, K.; Stroppek, Z. Characterization of the Structural and Physical Properties of the Thermoplastic Starch Film with Kaolinite and Beeswax Addition. *Adv. Sci. Technol. Res. J.* 2022, 16, 312–323.
- 31 Maache-Rezzoug, Z.; Zarguili, I.; Loisel, C.; Queveau, D.; Buleon, A. Structural modifications and thermal transitions of standard maize starch after DIC hydrothermal treatment. *Carbohydr. Polym.* 2008, 74, 802–812.
- 32 Thiewes, H.J.; Steeneken, P.A. The glass transition and the sub-T_g endotherm of amorphous and native potato starch at low moisture content. *Carbohydr. Polym.* 1997, 32, 123–130.
- 33 Wang, B.; Xu, X.; Fang, Y.; Yan, S.; Cui, B.; Abd El-Aty, A.M. Effect of Different Ratios of Glycerol and Erythritol on Properties of Corn Starch-Based Films. *Front. Nutr.* 2022, 9, 882682.