



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00201**

(22) Data de depozit: **19/04/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2022 BOPI nr. **8/2022**

(71) Solicitant:
• **UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI
FARMACIE "GRIGORE T. POPA" DIN IAȘI,**
STR. UNIVERSITĂȚII NR. 16, IAȘI, IS, RO;
• **ALL GREEN S.R.L.,** *STR. IANCU BACALU,*
NR. 5, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• **DODI GIANINA,** *STR. VIȘAN, NR. 48,*
BL. ROUA, ET. 1, AP. 14, IAȘI, IS, RO;

• **COJOCARU FLORINA DANIELA,**
STR. CICOAREI, NR. 15, SAT LUNCA
GETĂȚUII, COMUNA CIUREA, IS, RO;
• **POPESCU DIANA,** *STR. VASILE LUPU,*
NR. 150, BL. J1-2, ET. 4, AP. 2, IAȘI, IS, RO;
• **MIHAI COSMIN TEODOR,** *BD. DACIA,*
NR. 3, BL. DA2, ET. 7, AP. 23, IAȘI, IS, RO;
• **ARADOAEI MIHAELA,** *STR. GRĂDINARI,*
NR. 6, BL. E25, SC. B, ET. 2, AP. 9, IAȘI, IS,
RO;
• **CIOBANU CRISTIAN ROMEO,**
STR. GEORGE COȘBUC, NR. 8, IAȘI, IS, RO

(54) **PROCEDEU DE SCREENING AL SUPORTURILOR PE BAZĂ
DE POLIETILEN TEREFTALAT RECICLAT LA
CONTAMINAREA CU BIOMOLECULE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de evaluare preliminară a suporturilor pe bază de polietilen tereftalat reciclat la contaminarea cu biomolecule, destinat utilizării în activitatea de asigurare a calității materialelor și obiectelor din plastic reciclat care urmează să fie utilizate și puse direct în contact cu produsele alimentare. Procedeu conform invenției constă într-o primă etapă de pregătire a suporturilor compozite cu un raport de 100% polietilen tereftalat, 70% polietilen tereftalat și 30% polipropilenă sau 30% polipropilenă de înaltă densitate, desprinderea de așchii cu lungimi cuprinse între 5...10 mm și grosimi cuprinse între 80...110 μm, urmată de etapa de contaminare artificială a așchiilor

prin curățarea în soluție de alcool etilic 70% v/v, depunerea soluției de biomolecule cu un volum cuprins între 40...100 μL, collagen cu concentrația de 1 mg/mL sau acid dezoxiribonucleic cu concentrația cuprinsă între 60...400 ng/μL, incubarea la temperatura de 37°C pentru o perioadă de timp cuprinsă între 120 min și 50 zile, urmat de procedeu de evaluare utilizând spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflexie totală atenuată în domeniul cuprins între 4000...400 cm⁻¹ cu 16 scanări și rezoluție de 4 cm⁻¹.

Revendicări: 1
Figuri: 10



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 822 00201</u>
Data depozit <u>19-04-2022</u>

DESCRIEREA INVENȚIEI**TITLUL INVENȚIEI****PROCEDEU DE SCREENING AL SUPTURILOR PE BAZĂ DE
POLIETILEN TEREFTALAT RECICLAT LA CONTAMINAREA CU
BIOMOLECULE**

Invenția se referă la un procedeu de screening (evaluare preliminară) a suporturilor de bază de polietilen tereftalat reciclat la contaminarea cu biomolecule, destinat utilizării în activitatea de asigurare a calității materialelor și obiectelor din plastic reciclat ce urmează a fi reutilizate și puse în contact direct cu produsele alimentare. Procedul conform invenției include etapa de pregătire a suporturilor compozite cu un raport de 100% polietilen tereftalat, 70% polietilen tereftalat și 30% polipropilenă sau polietilenă de înaltă densitate, desprinderea de așchii de dimensiuni cuprinse între 5-10 mm și grosime de 80-110 μm , etapa de contaminare artificială a așchiilor prin curățarea în soluție de alcool etilic 70% v/v, depunerea soluției de biomolecule cu un volum cuprins între 40-100 μL (colagen cu concentrație de 1 mg/mL sau acid dezoxiribonucleic cu concentrație cuprinsă între 60-400 ng/ μL), incubarea la temperatura de 37°C pentru o perioadă de timp de 120 minute, și procedul de screening utilizând spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflexie totală atenuată în domeniu cuprins între 4000-400 cm^{-1} , 16 scanări și rezoluție de 4 cm^{-1} . Invenția propusă stabilește parametrii unui test rapid, pretabil la utilizare la scară industrială, prin care să se poată realiza diferențierea certă a materialelor și obiectelor din plastic reciclat contaminate cu biomolecule.

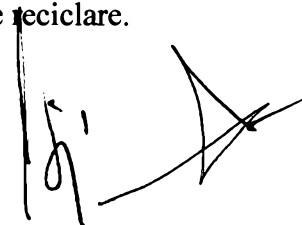
Materialele plastice și produsele fabricate din plastic sunt larg utilizate, fiind la ora actuală indispensabile societății moderne [1]. Datorită proprietăților sale, precum greutatea și costul redus, dar și rezistența mecanică și chimică ridicată, plasticul este ambalajul folosit pentru cea mai mare parte a produselor existente pe piață [2]. De la dezvoltarea primului polimer sintetic în 1950, cantitatea plasticului fabricat a continuat să crească, în 2020 înregistrându-se o producție mondială de aproape 367 milioane de tone [3], cantitate estimată să se dubleze în următorii ani [4].

Materialele plastice, cum ar fi polietilen tereftalat (PET), polietilena de înaltă și joasă densitate (HDPE, LDHE), polipropilena (PP), policlorura de vinil (PVC), polistirenul (PS) și polycarbonatul (PC) sunt considerate cele mai comune, durabile și rentabile materiale sintetice utilizate în aproape toate sectoarele industriale [5,6]. Dintre acestea, PET-ul ocupă un rol esențial în industria ambalajelor, în special datorită durabilității și stabilității termice [7]. Deși utilitatea lor este incontestabilă, poluarea cu plastic reprezintă una dintre cele mai serioase amenințări la adresa mediului, în principal din cauza gestionării reduse a deșeurilor de plastic. Circuitul plasticului, de la fabricare, utilizare și ulterior debarasare, generează o cantitate mare de deșuri, fiind astfel, o problemă majoră pentru mediul înconjurător. Se estimează că, în fiecare zi, la nivel mondial, se produc și se aruncă aproximativ 100 de milioane de sticle de plastic. Din fericire, ambalajele din PET sunt 100% reciclabile și pot avea, prin intermediul programelor de reciclare, un impact pozitiv atât asupra mediului, cât și asupra economiei. În 2020, de exemplu, din aproximativ 30 de milioane de tone de deșuri de plastic colectate la nivel mondial, mai mult de o treime (34.6%) a fost reciclată, și doar 23,4%

a ajuns la gropile de gunoi. Conform Agenției Europene de Protecție a Mediului, în Europa, în anul 2019, mai puțin de jumătate din ambalaje din plastic a fost reciclate [8]. Lituania este țara cu cea mai mare rată de reciclare (aproximativ 70% din deșeuri), la polul opus aflându-se Malta, cu o rată de doar 11% [9,10].

Înainte ca orice PET reciclat (PETr) să fie introdus pe piață, acesta trece printr-un proces de autorizare care garantează că procesul de reciclare a fost eficient și standardele necesare au fost respectate, conform Autorității Europene pentru Siguranța Alimentară (EFSA) [11,12]. Această procedură a fost stabilită în articolul 5 din Regulamentul cu numărul 282/2008, publicat de Comisia Europeană, menită să reglementeze utilizarea materialelor reciclate post-consum pentru ambalaje ce vin în contact cu alimentele. În conformitate cu acest regulament, EFSA efectuează evaluări ale riscurilor generate de migrarea substanțelor din materialele de PETr și să emită un aviz științific cu privire la procesul de reciclare examinat. Până în prezent, EFSA a publicat aproximativ 130 de avize cu privire la evaluarea siguranței proceselor de reciclare. În 2011, EFSA a publicat un raport ce cuprinde criteriile de evaluare cu privire la siguranța proceselor de reciclare mecanică din care rezultă PETr. Criteriul principal inclus în evaluare privește eficiența de curățare a procesului de reciclare a PET-ului. Mai exact, se pune accent pe capacitatea tehnică a procesului de a elimina potențialii contaminanți din PETr până la concentrații care nu prezintă riscuri pentru sănătatea umană. În acest scop, EFSA aplică un criteriu de migrare extrem de conservator: pornind de la un nivel de contaminare de referință (artificial) de 3 mg/kg pentru un contaminant din PET-ul post-consum, valoarea maximă acceptată a fost stabilită la 0,1 μg/kg. Raționamentul pentru aceste valori oferite de EFSA se bazează pe următoarele aspecte: (i) în absența cunoașterii identității chimice a potențialului contaminant, orice contaminant trebuie considerat ca fiind unul chimic cu potențial genotoxic și (ii) copiii sunt consumatori de apă îmbuteliată din PETr și, prin urmare, sunt potențial expuși la contaminanți genotoxici. Pentru a corespunde regulamentului, eficiența de curățare a proceselor de reciclare a PET-ului trebuie să se situeze în intervalul de 90-97 % pentru orice contaminant, în funcție de masa moleculară a acestuia [13,14]. Mai precis, din considerente fizico-chimice, eficiența de eliminare a contaminanților chimici organici dintr-un polimer în condiții date de timp-temperatură-presiune depinde de masa moleculară a contaminantului. Compușii cu masă moleculară mică, de exemplu: solvenții, prezintă rate de difuziune semnificativ mai mari în PET comparativ cu cei cu masă moleculară mare, de exemplu: aditivii polimerici [15-18]. Pe de altă parte însă, ratele mari de difuzie fac ca absorbția lor să fie crescută în materialul de tip PET. De fapt, concentrațiile de solvenți găsite în PETr sunt semnificativ mai mari decât cele ale compușilor cu greutate moleculară mai mare [19-21]. Astfel, proprietățile chimice intrinseci ale unui contaminant influențează atât absorbția, și prin urmare nivelul de contaminare al PETr, cât și eficiența de îndepărtare a contaminanților.

Un alt aspect important în opinia EFSA se referă la sursa și prima utilizare a PETr. În mod specific, se precizează că un procent de recipiente de uz non-alimentar este probabil să fie prezent în sistemele de colectare ale PET-urilor post-consumator. Acest aspect influențează gradul de contaminare a materialelor colectate pentru procesul de reciclare.



EFSA consideră că o proporție de 5% de PET provenit din ambalajele de consum non-alimentar este adecvată pentru reciclare, întrucât contaminanții chimici din produsele non-alimentare pot fi absorbiți în PET în cantități mai mari decât constituenții alimentelor [22-23]. În cazul în care sunt prezente procente mai mari de PET non-alimentar, avizul EFSA stipulează că sunt necesare informații adecvate privind compoziția materialului brut pentru o analiză de la caz la caz, iar solicitantul trebuie să furnizeze informații suplimentare pentru a dovedi siguranța procesului de reciclare. Prin urmare, o evaluare adecvată a siguranței necesită ca proporția de recipiente non-alimentare să fie cunoscută și estimată în mod prudent, la fel și concentrațiile potențialilor contaminanți non-alimentari din rPET [24]. Pe lângă acest aspect, a fost exprimată o altă preocupare cu privire la posibilitatea ca plasticul de uz non-alimentar să aibă aceeași calitate ca cel alimentar sau dacă primul conține și alți constituenți neautorizați, cum ar fi aditivii care nu sunt enumerați în Regulamentul UE numărul 10/2011 [25].

Există mai multe metode prin care PET-ul poate fi reciclat și ulterior reintegrat pe piață, și anume: mecanică, chimică sau ambele metode combinate. Reciclarea tipică a PET-ului post-consumator se face prin spălare pe bază de apă pentru a îndepărta de la nivelul părții superioare de contaminare elemente precum etichete, lipici și detritusuri.

În cazul reciclării mecanice, PET-ul post-consum este colectat, sortat, redimensionat prin măcinarea lui în bucăți mici, spălat și uscat, după care este fracționat în granule de PET. Aceste granule pot fi utilizate fie în conținut complet reciclat (100%), fie ca un amestec de plastic reciclat cu plastic virgin în proporții egale (50/50). Diferitele deșeuri de PET prin reciclare mecanică pot fi regăsite în ambalaje, folii, containere, fibre pentru izolații etc. Reciclarea mecanică este cea mai practică metodă, însă necesită materii prime imaculate și transparente. În plus, un alt dezavantaj este acela că după fiecare prelucrare mecanică, PET-ul se degradează, pierzându-și proprietățile și astfel, după aproximativ șase cicluri, utilitatea sa nu mai are nici o valoare [26, 27].

În timp ce reciclarea mecanică implică topirea, reciclarea chimică se bazează pe depolimerizare. PET-ul poate fi reciclat în materiile prime inițiale, precum acidul tereftalic, tereftalat de dimetil sau metil-etilenglicol, unde structura polimerului este eradicată sau poate fi reciclat înapoi la elementul său intermediar de tip tereftalalt de bis (2-hidroxietyl). Principalul obiectiv al reciclării chimice este de a degrada complet PET-ul în mai mulți monomeri. În prezent, este utilizată în multe aplicații industriale și comerciale, inclusiv în aplicații care vin în contact cu alimentele [28]. Aceasta include metode cum ar fi glicoliza, piroliza, hidroliza, metanoliza, amonoliza, aminoliza și combinații dintre ele, care se realizează de obicei la temperaturi ridicate și în prezența unor catalizatori [29]. Tehnologiile de reciclare chimică pot fi clasificate în două categorii: tehnologii prin care polimerii din PET sunt descompuși sub forma unui lanț lung și tehnologii prin care se realizează ruperea legăturilor chimice dintre atomii lanțurilor polimerice. În cazul polimerilor de condensare, cum sunt poliesterii și poliamida, abordarea standard este de a rupe lanțul lung de esteri sau amide. În schimb, în cazul polietilenei sau polipropilenei, procedeul se bazează pe ruperea lanțului de carbon relativ stabil [30].

Deși metodele de reciclare sunt în continuă dezvoltare, acestea au totuși o serie de limitări privind siguranța în ceea ce privește nivelul contaminanților. Prin reciclarea mecanică de exemplu, se elimină doar conținutul contaminanților de suprafață, în timp ce reciclarea chimică întâmpină probleme în eliminarea coloranților, pigmenților sau a altor polimeri [31].

Există o lacună în ceea ce privește cunoștințele referitoare la identificarea și nivelul de concentrație a contaminanților din PETr, în special pentru substanțele provenite de la depozitarea neadecvată după utilizare. În consecință, este important să se evalueze calitatea chimică a materialului reciclat și să se determine contaminanții care provin din ambalajele reciclate, fiind astfel necesare dezvoltarea și aplicarea unor metode analitice ce vor contribui la gestionarea și reducerea riscului asupra sănătății consumatorilor.

Mai multe studii din literatura de specialitate au drept scop identificarea și cuantificarea contaminanților din produsele pe bază de plastic reciclat. Principala metodă de determinare a contaminanților din ambalajele reciclate este cromatografia de gaze (GC) cu detector de tip ionizare în flacără (FID) sau spectrometru de masă (MS) și accesoriu de headspace.

Astfel, pentru stabilirea nivelului de contaminanți din materialele sursă pentru reciclare, au fost colectați fulgi de PET proveniți de la instalații comerciale de spălare (689 probe), granule reprocessate (38) și granule super-curățate (217) din 12 țări europene în perioada 1997 și 2001. Analiza acestor materiale s-a realizat prin GC cu detector FID și accesoriu de *headspace*, evidențiind domeniul de concentrație în PETr de 18,6-86,0 mg/kg pentru acetaldehidă și respectiv de 2,9-20 mg/kg pentru limonen. Acetaldehida și limonul sunt compuși tipici derivați din sticlele de PET anterioare [24].

În 2021, Morocho et al. [32] utilizează aceeași metodă bazată pe extracția de solvent urmată de analiză prin GC cu detector de spectrometrie de masă pentru identificarea lubrefianților (acizi carboxilici cu lungimea lanțului de la C12 la C18), a plastifianților (fosfat de trietil, ftalat de dietil), a produșilor de degradare termică (p-xilenă, benzaldehidă, acid benzoic), antioxidanților (Irgafos 168 și Irganox) și a compușilor indicatori de reciclare (limonen, benzofenona, alcani și aldehide) din 8 eșantioane de PET obținute de pe piața ecuadoriană în diferite faze de prelucrare. Rezultatele obținute în cadrul acestui studiu sunt importante pentru evaluarea siguranței eșantioanelor de PET în Ecuador, iar metoda ar permite analiza PET-ului reciclat și evitarea contaminării.

Dar, având în vedere că metodologiile de identificare a potențialilor contaminanți în ambalajele de plastic reciclate utilizează extracția cu solvent, concentrarea extractului urmată de determinarea ulterioară prin GC, abordări care sunt complexe și necesită o prelevare laborioasă a probelor, organizațiile internaționale subliniază importanța stabilirii unor metode practice și eficiente din punct de vedere al costurilor. Cu toate acestea, metodele de analiză ar trebui să fie recomandate numai dacă le este recunoscută fiabilitatea și performanța.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unui test rapid, simplu, pretabil pentru utilizare la scară industrială, prin care să se poată realiza diferențierea certă a materialelor și obiectelor din plastic reciclat contaminate cu biomolecule. Deșeurile de plastic ce urmează a fi reciclate pot fi contaminate cu substanțe provenite din utilizarea anterioară sau cu substanțe provenite din mediu de depozitare. Întrucât cunoașterea tuturor tipurilor de contaminanți care pot apărea este dificilă și ca urmare a faptului că unele tipuri de materiale

din plastic au capacități diferite de a reține și elibera contaminanți, nu se pot stabili caracteristici definite pentru produsul final care să poată fi aplicabile tuturor tipurilor de materiale din plastic reciclat. Prin urmare, în vederea controlului siguranței produsului final reciclat, sunt necesare metode facile de screening a materialelor reciclate împreună cu un proces adecvat de înlăturare a oricărei contaminări posibile.

Spectroscopia în infraroșu cu transformă Fourier (FTIR) este o tehnică analitică simplă, precisă și cu cost redus, fiind utilizată pentru identificarea legăturilor chimice dintr-o moleculă. Spectrometrul FTIR generează spectrul infraroșu (IR) de emisie sau absorbție a unui solid, lichid sau gaz pe baza interacțiunii legăturii chimice din probă cu radiația emisă de o sursă IR. Această tehnică oferă informații calitative utile într-un timp scurt. Prin potrivirea spectrului FTIR al unui material necunoscut cu cel al unui material cunoscut, rezultă amprenta materialului sau a moleculelor analizate. Există diferite moduri de achiziție ale spectroscopiei FTIR: modul standard - spectroscopia IR de transmisie, care implică trecerea unui fascicul IR prin probă și modul de reflexie totală atenuată (ATR).

În acest caz, este necesară transmiterea cel puțin parțială a fasciculului IR prin probă. Prin urmare, spectrul acumulat măsoară volumul, modul de transmisie nefiind util pentru analiza de suprafață a biomaterialelor sau a acoperirilor [33, 34].

Pentru caracterizarea probelor solide există trei metode de pregătire a probelor: pastilarea în prezența unor săruri, suspensia în nujol și utilizarea unui solvent, în funcție de natura probei de analizat. De exemplu, în cazul probelor dificil de mojarat se va utiliza un solvent, care trebuie să aibă cât mai puține benzi și intensitatea mică (de exemplu: tetracolorura de carbon). În ceea ce privește suspensia în nujol (ulei de parafină), câteva miligrame de probă se amestecă cu 1-3 picături de ulei de parafină până la obținerea unei suspensii omogene.

În ceea ce privește pastilarea, cel mai adesea se utilizează bromura de potasiu (KBr). Aproximativ 2-3 mg probă se mojarază și se amestecă cu 200 mg bromură de potasiu, mojararea probei fiind un aspect important de care trebuie să se țină cont. Pulberea obținută se va introduce într-o matrită și se va comprima cu ajutorul unei prese hidraulice, obținându-se un disc, a cărui grosime este un alt aspect care are o influență semnificativă în obținerea unor rezultate foarte bune, o grosime de aproximativ 1 mm fiind considerată optimă [35].

Spectroscopia cu infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflexie totală atenuată (ATR-FTIR) este o tehnică nedistructivă, care poate fi aplicată într-o gamă largă de aplicații, inclusiv în domeniul medical, de la imagistica țesuturilor canceroase și celulelor vii, până la determinarea conținutului de proteine și a structurii secundare a proteinelor. Spectroscopia ATR-FTIR măsoară probe la o adâncime de penetrare de 0,5–5 μm de la suprafața elementului de reflexie internă, reprezentat de un cristal, fabricat de obicei din diamant, germaniu, zinc-seleniu etc.. În ciuda faptului că spectroscopia FTIR în transmisie măsoară întreaga grosime a unei probe, grosimea măsurată pentru soluțiile apoase este în general limitată la 6 μm datorită absorbției puternice a apei. Pregătirea probei folosind modulul de transmisie, poate fi, de asemenea, laborioasă, după cum s-a descris anterior, fiind necesare materiale și timp suplimentare. Prin urmare, tehnica cea mai des folosită atunci când se studiază soluțiile de proteine este spectroscopia ATR-FTIR, care are la bază un cristal și

17

colectează informații din stratul probei adiacent suprafeței [36]. Totodată, fiind o tehnică optică non-invazivă, ATR-FTIR s-a utilizat și pentru identificarea structurii ADN-ului din compoziția celulelor eucariote și procariote [37], patogeni microbieni [38], bovine, ovine, pești, și porcine [39].

Utilizarea tehnicii ATR-FTIR pentru screening-ul suporturilor pe bază de polietilen tereftalat reciclat la contaminarea cu biomolecule, nu a fost încă studiată. După cum se poate observa în urma unei căutări, din data de 25.03.2022, în baza de date PubMed a următoarelor cuvinte cheie: „screening contaminants polyethylene terephthalate spectroscopy”, au fost găsite doar 4 articole (Figura 1). În Tabelul 1, sunt prezentate scopurile articolelor identificate și se poate observa că niciunul nu corespunde cu prezenta invenție.

Tabel 1. Articole identificate pe PubMed pentru cuvintele cheie: screening contaminants polyethylene terephthalate spectroscopy (căutare din 25.03.2022)

Titlul articol	Scop	Ref.
<i>Evaluarea unor metode de screening pentru analiza contaminanților în fulgii de polietilen tereftalat reciclat</i>	O serie de tehnici analitice diferite au fost utilizate pentru a testa fulgii de polietilen tereftalat reciclat (PET) pentru potențialii contaminanți chimici. Tehnicile utilizate au fost GC-MS, extracția lichidului urmată de GC-MS, extracția fluidului supercritic urmată de GC-MS și testarea migrației urmată de analiză elementară folosind spectroscopie de masă cu plasmă cuplată inductiv (ICP-MS).	[40]
<i>Vizieră antimicrobiană: Generația următoare de echipament de protecție facială împotriva SARS-CoV-2 și bacterii cu rezistență multiplă la medicamente</i>	O vizieră transparentă de unică folosință compusă din polietilen tereftalat și un strat antimicrobian de clorură de benzalconiu a fost realizată drept echipament de protecție de generație următoare. Stratul anti-microbian a fost analizat prin microscopie de forță atomică și microscopie electronică de baleiaj cu emisie de câmp cu analiză elementară. De asemenea, s-au studiat opacitatea vizierelor, activitatea anti microbiană și antivirală.	[41]
<i>Screeningul tulpinilor de Bacillus izolate din ecosistemele de mangrove din Malaezia Peninsulară pentru degradarea microplasticului</i>	Acumularea continuă de microplastic în mediu reprezintă o amenințare ecologică și o problemă tot mai mare la nivel mondial. În studiul propus de autori, opt tulpini bacteriene au fost izolate din sedimentul de mangrove din Malaezia Peninsulară pentru a atenua impactul microplasticelor asupra mediului și pentru a dezvolta o opțiune de curățare. Izolatele bacteriene au fost verificate pentru potențialul lor de a degrada microplasticele tratate cu UV din PE, PET, PP și PS. Doar două izolate, și anume, <i>Bacillus cereus</i> și <i>Bacillus gottheilii</i> , au crescut pe un mediu sintetic care conține diferiți polimeri microplastici ca unică sursă de carbon. Un experiment suplimentar s-a efectuat pentru a evalua în	[42]

continuare potențialul de biodegradare al izolatelor. Degradarea a fost monitorizată prin înregistrarea pierderii în greutate a microplasticelor și a modelului de creștere a izolatelor în mediul mineral. Gradul de biodegradare a fost validat prin evaluarea modificărilor morfologice, prin microscopie electronică baleiaj, și structurale, prin spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier.

Dezasamblarea și caracterizarea ecranelor cu cristale lichide Tehnologia folosită la fabricarea televizoarelor și [43] monitoarelor s-a schimbat în ultimii ani. Monitoarele cu ecrane cu cristale lichide (LCD) au apărut pe piață cu scopul de a înlocui monitoarele cu tub catodic. Ca urmare, eliminarea acestui tip de produs, care este deja foarte mare, va crește. Cunoașterea inexactă a componentelor și materialelor prezente într-un monitor LCD, reciclarea materialelor, cum ar fi mercurul, polimerii termoplastici, sticla, metalele și metalele prețioase, are drept rezultat contaminarea mediului înconjurător: sol, apă și aer, prin eliberarea de compuși toxici prezenți în acest tip de deșeuri atunci când sunt eliminate necorespunzător. Prin urmare, obiectivul studiului a fost dezasamblarea și caracterizarea materialelor din acest tip de deșeuri, identificarea compoziției, cantității și formei pentru a permite, în continuarea lucrărilor, dezvoltarea rutelor de reciclare. În urma diverselor teste și analize s-a observat că un display LCD poate fi reciclat, cu condiția să se ia măsuri de precauție. Materialele prezente în plăcile de circuite imprimate (metale de bază și metale prețioase) - termoplastice, cum ar fi PET, acrilati, acrilonitril butadien stiren, polycarbonat și metale (oțel și aluminiu) și un strat de indiu (în fața interioară a sticlei)- sunt componente care fac un punct în ceea ce privește potențialul lor de reciclare. Analizele FTIR au fost efectuate pentru a caracteriza o parte din constituenți prezenți în monitorul LCD.

Prin aplicarea invenției se obțin următoarele avantaje:

- evidențierea rapidă a materialelor și obiectelor din plastic reciclat contaminate cu biomolecule;
- posibilitatea utilizării procedului pentru oricare tip de contaminați cu grupări chimice care pot fi identificate prin spectroscopia în infraroșu;
- materialele și obiectele din plastic reciclat pot fi analizate direct fără o pregătire complexă;

- posibilitatea utilizării bibliotecilor de spectre internaționale sau bibliotecile utilizatorului pentru identificare calitativă și cantitativă a compusilor organici și anorganici;

Invenția se referă la un procedeu de screening (evaluare preliminară) a suporturilor de bază de PETr la contaminarea cu biomolecule, destinat utilizării în activitatea de asigurare a calității materialelor și obiectelor din plastic reciclat ce urmează a fi reutilizate și puse în contact direct cu produsele alimentare. Procedeu conform invenției include etapa de pregătire a suporturilor compozite cu un raport de 100% PETr, 70% PETr și 30 % PP sau HDPE, desprinderea de așchii de dimensiuni cuprinse între 5-10 mm și grosime de 80-110 μm , etapa de contaminare artificială a așchiilor prin curățarea în soluție de alcool etilic 70% v/v, depunerea soluției de biomolecule cu un volum cuprins între 40-100 μL (colagen cu concentrație de 1 mg/mL sau acid dezoxiribonucleic (ADN) cu concentrație cuprinsă între 60-400 ng/ μL), incubarea la temperatura de 37°C pentru o perioadă de timp de 120 minute, și procedeu de screening utilizând spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflexie totală atenuată în domeniu cuprins între 4000-400 cm^{-1} , 16 scanări și rezoluție de 4 cm^{-1} . Invenția propusă stabilește parametrii unui test rapid, pretabil la utilizare la scară industrială, prin care să se poată realiza diferențierea certă a materialelor și obiectelor din plastic reciclat contaminate cu biomolecule.

Pentru aplicarea invenției au fost utilizate 3 tipuri diferite de suporturi pe bază de PETr, obținute prin tehnica de injecție din topitură, utilizând o mașină de injecție. Componenta principală a tuturor suporturilor este PETr, 100% sau 70%, amestecat sau nu cu PP/HDPE (30%), după cum se poate observa în Tabelul 2.

Tabel 2. Codificarea și compoziția materialelor obținute

Codificare	PETr (%)	PP (%)	HDPE (%)
M1	100	0	0
M6	70	30	0
M11	70	0	30

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a invenției:

Exemplu 1. Screening-ul suportului pe bază de PETr 100% contaminat artificial cu colagen de concentrație de 1 mg/mL

Se ia suportul reciclat cu compoziția de 100% PETr (M1_4) și se începe etapa de pregătire prin desprinderea unei așchii de dimensiuni cuprinse între 5-10 mm și grosime de 80-110 μm cu o lamelă. Așchia desprinsă din materialul inițial se curăță prin imersie în soluție de alcool etilic 70% v/v timp de 5 minute, proces care se repetă de 3 ori. După uscarea suportului în placa de 12 godeuri, este realizată etapa de contaminare artificială a așchiei prin depunerea soluției de colagen de tip I (origine bovină) cu un volum de 50 μL și concentrație de 1 mg/mL. Placa cu așchia contaminată este incubată la temperatura de 37°C în incubatorul de microplăci pentru o perioadă de timp de 120 minute. Procedeu de screening a fost efectuat folosind spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflexie totală atenuată în domeniu cuprins între 4000-400 cm^{-1} , 16 scanări și rezoluție de 4 cm^{-1} .

Analiza probei (așchiei) contaminate cu soluție de collagen este comparată cu spectrul collagen în soluție/pudră și cu cel al PETr necontaminat.

În Figura 2 și 3 sunt prezentate spectrele ATR-FTIR pentru soluția de collagen și collagen pudră utilizată drept contaminant biochimic, iar principalele benzi de vibrație ce au fost identificate sunt: 3289 cm^{-1} și 3260 cm^{-1} atribuite vibrațiilor de întindere ale legăturilor OH și NH ale amidei A, 2921 și 2852 cm^{-1} atribuite întinderii asimetrice, respectiv simetrice ale CH_2 . Absorbția amidelor I și II au fost observate la 1630 , 1634 și 1536 cm^{-1} . Benzile de absorbție de la 1447 , 1334 și 1234 cm^{-1} pot fi atribuite grupărilor: $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{C-N})$, and $\delta(\text{N-H})$ [44].

Spectrul ATR-FTIR al PETr necontaminat (proba M1_4) este prezentat în Figura 4, iar benzile de absorbție atribuite în funcție de principalele grupări disponibile sunt: banda de 2960 cm^{-1} – întinderii legăturii simetrice C-H alifatică, 1712 cm^{-1} – întinderii legăturii ester carbonil, 1407 cm^{-1} – întinderii grupării C-O și deformarea grupării OH, 1236 cm^{-1} – gruparea tereftalat, 1088 cm^{-1} – gruparea metilen, 1015 cm^{-1} – vibrațiile legăturii ester CO, 872 cm^{-1} – inelele aromatice prezente și 722 cm^{-1} – interacțiunea grupurilor esterice polare cu inelele benzenice. Benzile sunt foarte apropiate de spectrele FTIR ale PET obținute de alți autori [45-47].

Figura 4 prezintă și analiza scanării așchiei de 100% PETr contaminată cu soluție de collagen. După etapa de contaminare, se observă modificările spectrului IR după 2 ore de contact direct cu collagenul la 37°C . Spectrul arată o creștere semnificativă a intensității picurilor caracteristice collagenului datorită procesului de contaminare: apariția vibrațiilor specifice de întindere pentru legăturile OH și NH ale amidelor (3328 cm^{-1}), suprapunerea picurilor din regiunea 1710 cm^{-1} atribuite absorbției amidelor I și II cu deformarea benzii de absorbție caracteristice PETr (722 cm^{-1}).

Exemplu 2. Screening-ul suportului pe bază de PETr 70% și PP 30% contaminat artificial cu collagen de concentrație de 1 mg/mL

Se ia suportul reciclat compus din 70% PETr și 30% PP (M6_4) și se începe etapa de pregătire prin desprinderea unei așchii de dimensiuni cuprinse între 5-10 mm și grosime de 80-110 μm cu o lamelă. Așchia desprinsă din materialul inițial se curăță prin imersie în soluție de alcool etilic 70% v/v timp de 5 minute, proces care se repetă de 3 ori. După uscare în placa de 12 godeuri, este realizată etapa de contaminare artificială a așchiei prin depunerea soluției de collagen tip I (origine bovină) cu un volum de 50 μL și concentrație de 1 mg/mL. Placa cu așchia contaminată este incubată la temperatura de 37°C în incubatorul de microplăci pentru o perioadă de timp de 120 minute. Procedul de screening a fost efectuat folosind spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflexie totală atenuată în domeniu cuprins între $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, 16 scanări și rezoluție de 4 cm^{-1} . Analiza probei (așchiei) contaminate cu soluție de collagen este comparată cu spectrul collagen în soluție/pudră (Figura 2, 3) și cu cel al PETr/PP necontaminat (M6_4).

În ceea ce privește suportul M6_4, spectrul conține atât benzile de absorbție specifice pentru PETr, menționate anterior cât și semnalele de absorbție reprezentative, specifice pentru grupărilor funcționale ale PP și modurile lor vibraționale existente în probă sunt detaliate după cum urmează: 2916 cm^{-1} pentru întinderea asimetrică a $-\text{CH}_2$, 2837 cm^{-1}

pentru întinderea simetrică a grupării metil ($-\text{CH}_3$) și picurile mai ascuțite la 1453 cm^{-1} și 1375 cm^{-1} atribuite pentru îndoirea $-\text{CH}_2-$ și $-\text{CH}_3$. Rezultatele sunt în concordanță cu cele obținute de Tariq și colab. [48] care au studiat spectrele FTIR pentru PP, PET și un amestec de PET și PP.

Figura 5 prezintă scanarea așchiei cu o compoziție de 70% PETr și 30% PP contaminată cu collagen soluție de 1 mg/mL . După etapa de contaminare, se observă modificările spectrului IR după 2 ore de contact direct cu collagenul la 37°C , și anume: apariția vibrațiilor specifice de întindere pentru legăturile OH și NH ale amidelor (3292 cm^{-1}), suprapunerea picurilor din regiunea 1635 cm^{-1} și apariția benzii la 1549 cm^{-1} , atribuite absorbției amidelor I și II cu deformarea benzii de absorbție caracteristice PETr (1236 , 1083 , 877 și 721 cm^{-1}).

Exemplu 3. Screening-ul suportului pe bază de PETr 70% și HDPE 30% contaminat artificial cu collagen de concentrație de 1 mg/mL

Se ia suportul reciclat compus din 70% PETr și 30% HDPE (M11_4) și se începe etapa de pregătire prin desprinderea unei așchii de dimensiuni cuprinse între $5\text{--}10\text{ mm}$ și grosime de $80\text{--}110\text{ }\mu\text{m}$ cu o lamelă. Așchia desprinsă din materialul inițial se curăță prin imersie în soluție de alcool etilic 70% v/v timp de 5 minute, proces care se repetă de 3 ori. După uscarea probei în placa de 12 godeuri, este realizată etapa de contaminare artificială a așchiei prin depunerea soluției de collagen tip I (origine bovină) cu un volum de $50\text{ }\mu\text{L}$ și concentrație de 1 mg/mL . Placa cu așchia contaminată este incubată la temperatura de 37°C în incubatorul de microplăci pentru o perioadă de timp de 120 minute. Procedul de screening a fost efectuat folosind spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflexie totală atenuată în domeniu cuprins între $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$, 16 scanări și rezoluție de 4 cm^{-1} . Analiza probei (așchiei) contaminate cu soluție de collagen este comparată cu spectrul collagen în soluție/pudră (Figura 2, 3) și cu cel al PETr/HDPE necontaminat (M11_4).

În ceea ce privește suportul M11, spectrul conține atât benzile de absorbție specifice pentru PETr, menționate anterior cât și pentru HDPE. Flexibilitatea crescută a suportului M11_4 a fost obținut prin încorporarea de HDPE în substratul PETr, prin urmare, „amprenta” de absorbție specifică HDPE situată la 2916 cm^{-1} și 2852 cm^{-1} corespunde vibrației de îndoire a grupării $-\text{C-H}$ (Figura 6). Unele dintre semnalele HDPE sunt suprapuse cu vârfurile PET cu intensități semnificative.

Figura 6 prezintă scanarea așchiei de 70% PETr și 30% HDPE contaminată cu soluția de collagen. După etapa de contaminare, se observă modificările spectrului IR la 2 ore de la contactul direct cu collagenul la 37°C . Spectrele arată o creștere semnificativă a intensității picurilor caracteristice collagenului datorită procesului de contaminare: apariția vibrațiilor specifice de întindere pentru legăturile OH și NH ale amidelor (3316 cm^{-1}), suprapunerea picurilor din regiunea 1710 cm^{-1} și apariția de la 1638 cm^{-1} atribuite absorbției amidelor I și II cu deformarea benzii de absorbție caracteristice PETr (1238 , 1091 și 722 cm^{-1}).

Exemplu 4. Screening-ul suportului pe bază de PETr 100% contaminat artificial cu soluție de acid dezoxiribonucleic de concentrație de $90\text{ }\mu\text{g/mL}$

Se ia suportul reciclat cu o compoziție de 100% PETr (M1_4) și se începe etapa de pregătire prin desprinderea unei așchii de dimensiuni cuprinse între 5-10 mm și grosime de 80-110 μm cu o lamelă. Așchia desprinsă din materialul inițial se curăță prin imersie în soluție de alcool etilic 70% v/v timp de 5 minute, proces care se repetă de 3 ori. După uscarea probei în placa de 12 godeuri, este realizată etapa de contaminare artificială a așchiei prin depunerea soluției de ADN (origine animală, izolat din mușchi de șobolan utilizând un kit de extracție manuală a acizilor nucleici pe bază de coloană) cu un volum de 42 μL și concentrație de 90 ng/ μL . Placa cu așchia contaminată este incubată la temperatura de 37°C în incubatorul de microplăci pentru o perioadă de timp de 120 minute. Procedul de screening a fost efectuat folosind spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflexie totală atenuată în domeniu cuprins între 4000-400 cm^{-1} , 16 scanări și rezoluție de 4 cm^{-1} . Analiza probei (așchiei) contaminate cu soluție de ADN este comparată cu spectrul ADN izolat și purificat (Figura 7) și cu cel al PETr necontaminat (M1_4).

În ceea ce privește soluția de ADN analizată, principalele benzi de vibrație specifice structurii moleculare a ADN-ului au fost identificate în trei regiuni diferite: 3267 cm^{-1} atribuită vibrațiilor de întindere ale legăturilor OH și NH ale aminoacidului, 1634 cm^{-1} atribuită legăturii duble C=C ale timinei, vibrațiilor adeninei, grupării N-H din guanină (regioni specifice vibrațiilor bazelor azotate) [49], și 1044 cm^{-1} atribuită întinderii legăturii C-O din deoxiribosă [50].

Modificările spectrului IR a suportului analizat după 2 ore de contact direct cu soluția de ADN (la 37°C) sunt observate în Figura 8 comparativ cu proba necontaminată. Spectrul arată o creștere semnificativă a intensității picurilor caracteristice ADN-ului datorită procesului de contaminare, după cum urmează:

- apariția vibrațiilor specifice de întindere pentru legăturile OH și NH ale acidului nucleic la 3337 cm^{-1} ; și,
- suprapunerea picului de la 1634 cm^{-1} atribuit vibrațiilor de bază cu deformarea legăturii ester carbonil a compusului PET de la 1711 cm^{-1} .

Exemplu 5. Screening-ul suportului pe bază de PETr 70% și PP 30% contaminat artificial cu soluție de acid dezoxiribonucleic de concentrație de 90 ng/ μL

Se ia suportul reciclat compus din 70% PETr și 30% PP (M6_4) și se începe etapa de pregătire prin desprinderea unei așchii de dimensiuni cuprinse între 5-10 mm și grosime de 80-110 μm cu o lamelă. Așchia desprinsă din materialul inițial se curăță prin imersie în soluție de alcool etilic 70% v/v timp de 5 minute, proces care se repetă de 3 ori. După uscarea suportului în placa de 12 godeuri, este realizată etapa de contaminare artificială a așchiei prin depunerea soluției de ADN (origine animală, izolat din mușchi de șobolan utilizând un kit de extracție manuală a acizilor nucleici pe bază de coloană) cu un volum de 42 μL și concentrație de 90 ng/ μL . Placa cu așchia contaminată este incubată la temperatura de 37°C în incubatorul de microplăci pentru o perioadă de timp de 120 minute. Procedul de screening a fost efectuat folosind spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflexie totală atenuată în domeniu cuprins între 4000-400 cm^{-1} , 16 scanări și rezoluție de 4

cm⁻¹. Analiza probei (așchii) contaminate cu soluție de ADN este comparată cu spectrul ADN izolat (Figura 7) și cu cel al PETr/PP necontaminat (Figura 9).

Modificările spectrului IR a suportului analizat după 2 ore de contact direct cu ADN (la 37°C) sunt observate în Figura 9. Spectrul arată o creștere semnificativă a intensității picurilor caracteristice ADN-ului datorită procesului de contaminare, după cum urmează:

- apariția vibrațiilor specifice de întindere pentru legăturile OH și NH ale acidului nucleic la 3381 cm⁻¹;
- suprapunerea picului de la 1634 cm⁻¹ atribuit vibrațiilor de bază cu deformarea legăturii ester carbonil a compusului PET de la 1713 cm⁻¹;
- întinderea grupării C-O a dezoxiribozei observată la 1042 cm⁻¹.

Exemplu 6. Screening-ul suportului pe bază de PETr 70% și HDPE 30% contaminat artificial cu soluție de acid dezoxiribonucleic de concentrație de 90 ng/μL

Se ia materialul reciclat cu un raport de 70% PETr și 30% HDPE (M11_4) și se începe etapa de pregătire prin desprinderea unei așchii de dimensiuni cuprinse între 5-10 mm și grosime de 80-110 μm cu o lamelă. Așchia desprinsă din materialul inițial se curăță prin imersie în soluție de alcool etilic 70% v/v timp de 5 minute, proces care se repetă de 3 ori. După uscarea probei în placa de 12 godeuri, este realizată etapa de contaminare artificială a așchii prin depunerea soluției de ADN (origine animală, izolat din mușchi de șobolan utilizând un kit de extracție manuală a acizilor nucleici pe bază de coloană) cu un volum de 42 μL și concentrație de 90 ng/μL. Placa cu așchia contaminată este incubată la temperatura de 37°C în incubatorul de microplăci pentru o perioadă de timp de 120 minute. Procedul de screening a fost efectuat folosind spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflexie totală atenuată în domeniu cuprins între 4000-400 cm⁻¹, 16 scanări și rezoluție de 4 cm⁻¹. Analiza probei (așchii) contaminate cu soluție de collagen este comparată cu spectrul ADN (Figura 7) și cu cel al rPET/HDPE necontaminat.

Modificările spectrului IR ale suportului cu 70% PETr și 30% HDPE după 2 ore de contact direct cu ADN (la 37°C) arată o creștere semnificativă a intensității picurilor caracteristice ADN-ului datorită procesului de contaminare, după cum urmează:

- apariția vibrațiilor specifice de întindere pentru legăturile OH și NH ale acidului nucleic la 3348 cm⁻¹ pentru M11_4_ADN;
- identificarea unui nou pic la 1639 cm⁻¹ alocat pentru regiunea de bază a ADN-ului;
- întinderea grupării C-O a dezoxiribozei observată la 1042 cm⁻¹ și deformarea benzii de la 722 cm⁻¹.

Bibliografie:

[1] Koshti, R; Mehta, L.; Samarth, N. Biological Recycling of Polyethylene terephthalate: A Mini-Review. *J Polym Environ* **2018**, 26, 3520-3527.

- [2] Munoz, M.; Ortiz, D.; Nieto-Sandoval, J.; de Pedro, M.Z.; Casas, J.A. Adsorption of micropollutants onto realistic microplastics: Role of microplastics nature, size, age, and NOM fouling. *Chemosphere* **2021**, *283*, 131085.
- [3] Plastics Europe, 2020. Plastics – the Facts 2020 an Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data. <https://www.plasticseurope.org/en/resources/publications/4312-plastics-facts-2020> (accesat în data de 25.03.2022)
- [4] MacArthur, D.E.; Waughray, D.; Stuchtey, R.M. The New Plastics Economy: Rethinking the Future of Plastics. *World Economic Forum* **2016**.
- [5] Gebre, S.H.; Sendeku, M.G.; Bahri, M. Recent Trends in the Pyrolysis of Non-Degradable Waste Plastics. *ChemistryOpen* **2021**, *10*, 1202-1226.
- [6] Welle, F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling – an overview. *Resour Conserv Recycl* **2011**, *55*, 865-875.
- [7] Maurya, A.; Bhattacharya, A.; Khare, S.K. Enzymatic Remediation of Polyethylene Terephthalate (PET)-Based Polymers for Effective Management of Plastic Wastes: An Overview. *Front Bioeng Biotechnol* **2020**, *8*, 602325.
- [8] Geyer, R.; Jambeck, J.R.; Lavender Law, K. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci Adv* **2017**, *3*, e1700782.
- [9] D'Ambrieres, W. Plastics recycling worldwide: current overview and desirable changes. *Field Actions Sci Rep* **2019**, *19*, 12-21.
- [10] Eurostat. Eu recycled 41% of plastic packaging waste in 2019. <https://ec.europa.eu/eurostat/web/products-eurostat-news/-/ddn-20211027-2> (accesat în data de 15.03.2022).
- [11] Franz, R.; Welle, F. Contamination Levels in Recollected PET Bottles from Non-Food Applications and their Impact on the Safety of Recycled PET for FOOD Contact. *Molecules* **2020**, *25*, 4998.
- [12] Silano, V.; Barat Baviera, J.M.; Bolognesi, C.; Chesson, A.; Cocconcelli, P.S.; Crebelli, R.; Gott, D.M.; Grob, K.; Mortensen, A.; Riviere, G.; et al. Safety assessment of the process RE-PET, based on EREMA Basic technology, used to recycle post-consumer PET into food contact materials. *EFSA J* **2020**, *18*, 6049.
- [13] Commission regulation No 282/2008 of 27 March 2008 on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods and amending Regulation (EC) No 2023/2006. *Off. J. Eur. Union* **2008**, *86*, 9–18.
- [14] Barthelemy, E.; Spyropoulos, D.; Milana, M.R.; Pfaff, K.; Gontard, N.; Lampi, E.; Castle, L. Safety evaluation of mechanical recycling processes used to produce polyethylene terephthalate (PET) intended for food contact applications. *Food Addit Contam* **2014**, *31*, 490-497.
- [15] Pennarun, P.Y.; Dole, P.; Feigenbaum, A. Functional barriers in PET recycled bottles. Part I. Determination of diffusion coefficients in bioriented PET with and without contact with food simulants. *J Appl Polym Sci* **2004**, *92*, 2845–2858.
- [16] Dole, P.; Feigenbaum, A.E.; De la Cruz, C.; Pastorelli, S.; Paseiro, P.; Hankemeier, T.; Voluzatis, Y.; Aucejo, S.; Saillard, P.; Papaspyrides, C. Typical diffusion behaviour in

packaging polymers—Application to functional barriers. *Food Addit Contam* **2006**, 23, 202–211.

[17] Franz, R.; Welle, F. Migration measurement and modelling from poly (ethylene terephthalate) (PET) into softdrinks and fruit juices in comparison with food simulants. *Food Addit Contam* **2008**, 25, 1033–1046.

[18] Welle, F. A new method for the prediction of diffusion coefficients in poly (ethylene terephthalate). *J Appl Polym Sci* **2013**, 129, 1841–1851.

[19] Begley, T.H.; McNeal, T.P.; Biles, J.E.; Paquette, K.E. Evaluating the potential for recycling all PET bottles into new food packaging. *Food Addit Contam* **2002**, 19, 135–143.

[20] Nielsen, T.; Damant, A.P.; Castle, L. Validation studies of a quick test for predicting the sorption and washing properties of refillable plastic bottles. *Food Addit Contam* **1997**, 14, 685–693. DOI: 10.1080/02652039709374580.

[21] Welle, F.; Bayer, F.; Franz, R. Quantification of the sorption behavior of PET polymer versus PET/PA polymer blends towards organic compounds. *Packag Technol Sci* **2012**, 25, 341–349.

[22] EFSA Panel on Food Contact Materials: Enzymes, Flavourings and Processing Aids (CEF). Scientific Opinion on the criteria to be used for safety evaluation of a mechanical recycling process to produce recycled PET intended to be used for manufacture of materials and articles in contact with food. *EFSA J.* **2011**, 9, 2184.

[23] Barthelemy, E.; Spyropoulos, D.; Milana, M.-R.; Pfa_, K.; Gontard, N.; Lampi, E.; Castle, L. Safety evaluation of mechanical recycling processes used to produce polyethylene terephthalate (PET) intended for food contact applications. *Food Addit. Contam.* **2014**, 31, 490-497.

[24] Franz, R.; Mauer, A.; Welle, F. European survey on post-consumer poly(ethylene terephthalate) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET. *Food Addit Contam* **2004**, 21, 265–286.

[25] Regulation (EU) No 10/2011. Commission Regulation (EU) on plastic materials and articles intended to come into contact with food. *Off J Eur Union.* **2011**, 12, 1–89.

[26] Vollmer, I.; Jenks, M.J.F.; Roelands, C.P.; White, R.J.; Van Harmelen, T.; De Wild, P.; Van der Laan, G.R.; Meirer, F.; Keurentjes, J.T.F.; Weckhuysen, B.M. Beyond mechanical recycling: giving new life to plastic waste. *Angew Chem Int Ed* **2020**, 59, 15402–15423.

[27] Tullo, A.H. Plastic Has a Problem; Is Chemical Recycling the Solution? <https://cen.acs.org/environment/>.

[28] Raheem, A.B.; Noor, Z.Z.; Hassan, A.; Hamid, M.K.A.; Samsudin, S.A.; Sabeen, A.H. Current developments in chemical recycling of post-consumer polyethylene terephthalate wastes for new materials production: a review. *J Clean Prod* **2019**, 225, 1052-1064.

[29] Szychaj, T.; Fabrycy, E.; Szychaj, S.; Kacperski, M. Aminolysis and aminoglycolysis of waste poly(ethylene terephthalate). *J Mater Cycles Waste Manag* **2001**, 3, 24–31.

[30] Pohjakallio, M.; Vuorinen, T. Chemical routes for recycling—dissolving, catalytic, and thermochemical technologies. In *Plastic Waste and Recycling*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, **2020**, 359–384.

- [31] Wu, D.; Wu, H.S. Strategic possibility routes for recycled PET. *Polymers* **2021**, *13*, 1475.
- [32] Marín-Morocho, K.; Domenek, S.; Salazar, R. Identification of Potential Migrants in Polyethylene Terephthalate Samples of Ecuadorian Market. *Polymers* **2021**, *13*, 3769.
- [33] Cometa S, Bonifacio MA, Ferreira AM, Gentile P, De Giglio E. Surface Characterization of Electro-Assisted Titanium Implants: A Multi-Technique Approach. *Materials (Basel)*. **2020**, *13*(3),705.
- [34] Balan, V.; Mihai, C.-T.; Cojocaru, F.-D.; Uritu, C.-M.; Dodi, G.; Botezat, D.; Gardikiotis, I. Vibrational Spectroscopy Fingerprinting in Medicine: from Molecular to Clinical Practice. *Materials* **2019**, *12*, 2884.
- [35] B. Stuart. Experimental Methods in Analytical Techniques in the Sciences, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, **2005**, 15–44
- [36] Tiernan, H.; Byrne, B.; Kazarian, SG. ATR-FTIR spectroscopy and spectroscopic imaging for the analysis of biopharmaceuticals. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* **2020**, *241*,118636.
- [37] Han, Y.; Han, L.; Yao, Y.; Li, Y.; Liu, X. Key factors in FTIR spectroscopic analysis of DNA: The sampling technique, pretreatment temperature and sample concentration. *Anal Methods*. **2018**,*10*, 2436–2443.
- [38] Pakbin, B.; Zolghadr, L.; Rafiei, S.; Brück, WM.; Brück, TB. FTIR differentiation based on genomic DNA for species identification of Shigella isolates from stool samples. *Sci Rep.* **2022**, *12*(1), 2780.
- [39] Rios, T.G.; Larios, G.; Marangoni, B.; Oliveira, S.L.; Cena, C.; Nascimento Ramos, C.A. FTIR spectroscopy with machine learning: A new approach to animal DNA polymorphism screening, *Spectrochim Acta Part A: Mol Biomol Spectrosc*, **2021**, *261*,120036.
- [40] Nerin, C.; Albiñana, J.; Philo, M.R.; Castle, L.; Raffael, B.; Simoneau, C. Evaluation of some screening methods for the analysis of contaminants in recycled polyethylene terephthalate flakes, *Food Addit Contam.* **2003**, *20*(7), 668-77.
- [41] Tuñón-Molina, A.; Martí, M.; Muramoto, Y.; Noda, T.; Takayama, K.; Serrano-Aroca, Á. Antimicrobial Face Shield: Next Generation of Facial Protective Equipment against SARS-CoV-2 and Multidrug-Resistant Bacteria. *Int J Mol Sci.* **2021**, *22*(17), 9518.
- [42] Auta, H.S.; Emenike, C.U.; Fauziah, S.H. Screening of Bacillus strains isolated from mangrove ecosystems in Peninsular Malaysia for microplastic degradation, *Environmental Pollution* **2017**, *231*, 1552-1559.
- [43] Juchneski, N.C.; Scherer, J.; Grochau, I.H.; Veit, H.M. Disassembly and characterization of liquid crystal screens. *Waste Management & Research*, **2013**, *31*(6), 549–558.
- [44] Romero Castillo I, López Ruiz, E., Fernández Sánchez, J. F., Marchal, J. A., & Gómez-Morales, J. Self-Assembled Type I Collagen Apatite Fibers with Varying Mineralization Extent and Luminescent Terbium Promote Osteogenic Differentiation of Mesenchymal Stem Cells. *Macromolecular Bioscience*, **2020**, *21*(3), 2000319.

- [45] Santos Pereira, A.P.; Prado da Silva, M.H.; Pereira Lima Júnior, É.; Santos Paula A.; Tommasini, F.J. Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste, *Mat Res* **2017**, 20 (2).
- [46] Edge, M.; Wiles, R.; Allen, N.S.; McDonald, W.A.; Mottock, S.V. Characterization of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters-I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate). *Polym Degrad Stab*, **1996**, 53(2),141-151.
- [47] Silverstein, R.M.; Webster, F.X. Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York: Wiley; 1998.
- [48] Tariq, A.; Afzal, A.; Rashid, I.A. Study of thermal, morphological, barrier and viscoelastic properties of PP grafted with maleic anhydride (PP-g-MAH) and PET blends. *J Polym Res* **2020**, 27, 309.
- [49] Banyay, M.; Sarkar, M.; Gräslund, A. A library of IR bands of nucleic acids in solution. *Biophys Chem.* **2003**, 104(2), 477-88.
- [50] Han, Y.; Han, L.; Yao, Y.; Li Y.; Liu, X. Key factors in FTIR spectroscopic analysis of DNA: the sampling technique, pretreatment temperature and sample concentration. *Anal Methods*, **2018**, 10, 2436-2443.

Descrierea figurilor

Figura 1. Articole identificate pe PubMed pentru cuvintele cheie: screening contaminants polyethylene terephthalate spectroscopy (căutare din 25.03.2022)

Figura 2. Spectru ATR-FTIR pentru soluție collagen tip I (1 mg/mL)

Figura 3. Spectru ATR-FTIR pentru collagen tip I, pudră

Figura 4. Spectru ATR-FTIR pentru soluție collagen tip I (1 mg/mL), suportul M1_4 necontaminat și pentru suportul M1_4 contaminat cu collagen

Figura 5. Spectru ATR-FTIR pentru soluție collagen tip I (1 mg/mL), suportul M6_4 necontaminat și pentru suportul M6_4 contaminat cu collagen

Figura 6. Spectru ATR-FTIR pentru soluție collagen tip I (1 mg/mL), suportul M11_4 necontaminat și pentru suportul M11_4 contaminat cu collagen

Figura 7. Spectru ATR-FTIR pentru ADN izolat și purificat din mușchi (provenit de la șobolan de experiență)

Figura 8. Spectru ATR-FTIR pentru ADN, suportul M1_4 necontaminat și pentru suportul M1_4 contaminat cu ADN

Figura 9. Spectru ATR-FTIR pentru ADN, suportul M6_4 necontaminat și pentru suportul M6_4 contaminat cu ADN

Figura 10. Spectru ATR-FTIR pentru ADN, suportul M11_4 necontaminat și pentru suportul M11_4 contaminat cu ADN

REVENDICĂRI

1. Procedeul de screening (evaluare) a suporturilor de bază de polietilen tereftalat reciclat la contaminarea cu biomolecule, destinat utilizării în activitatea de asigurare a calității materialelor și obiectelor din plastic reciclat ce urmează a fi reutilizate și puse în contact direct cu produsele alimentare, caracterizat prin aceea că: implică într-o primă etapă pregătirea suporturilor compozite cu un raport de 100% polietilen tereftalat, 70% polietilen tereftalat și 30 % polipropilenă sau polietilenă de înaltă densitate, desprinderea de așchii de dimensiuni cuprinse între 5-10 mm și grosime de 80-110 μm , etapa de contaminare artificială a așchiilor prin curățarea în soluție de alcool etilic 70% v/v, depunerea soluției de biomolecule cu un volum cuprins între 40-100 μL (colagen cu concentrație de 1 mg/mL sau acid dezoxiribonucleic cu concentrație cuprinsă între 60-400 ng/ μL), incubarea la temperatura de 37°C pentru o perioadă de timp cuprinsă între 120 minute și 50 zile, și procedeul de screening utilizând spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier cu modul de reflexie totală atenuată în domeniu cuprins între 4000-400 cm^{-1} , 16 scanări și rezoluție de 4 cm^{-1} .

DESENE



Figura 1. Articole identificate pe PubMed pentru cuvintele cheie: screening contaminants polyethylene terephthalate spectroscopy (căutare din 25.03.2022)

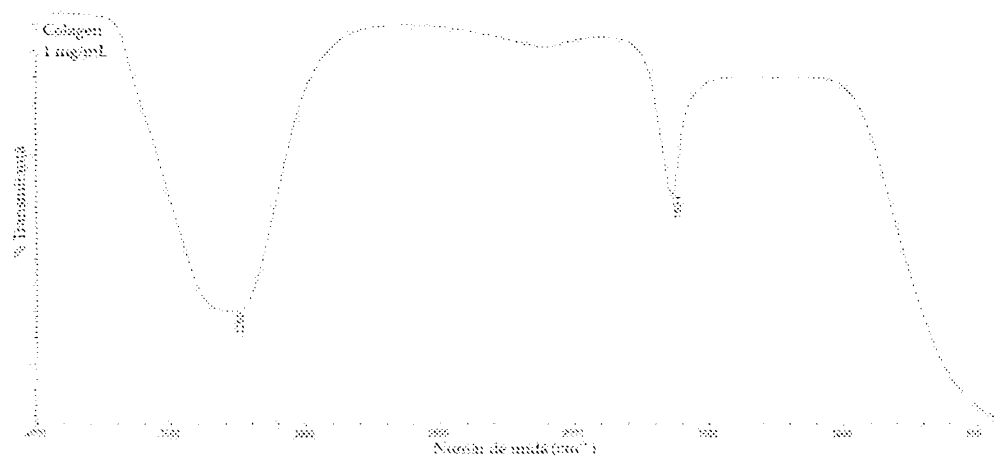


Figura 2. Spectru ATR-FTIR pentru soluție colagen tip I (1 mg/mL)



Figura 3. Spectru ATR-FTIR pentru colagen tip I, pudră

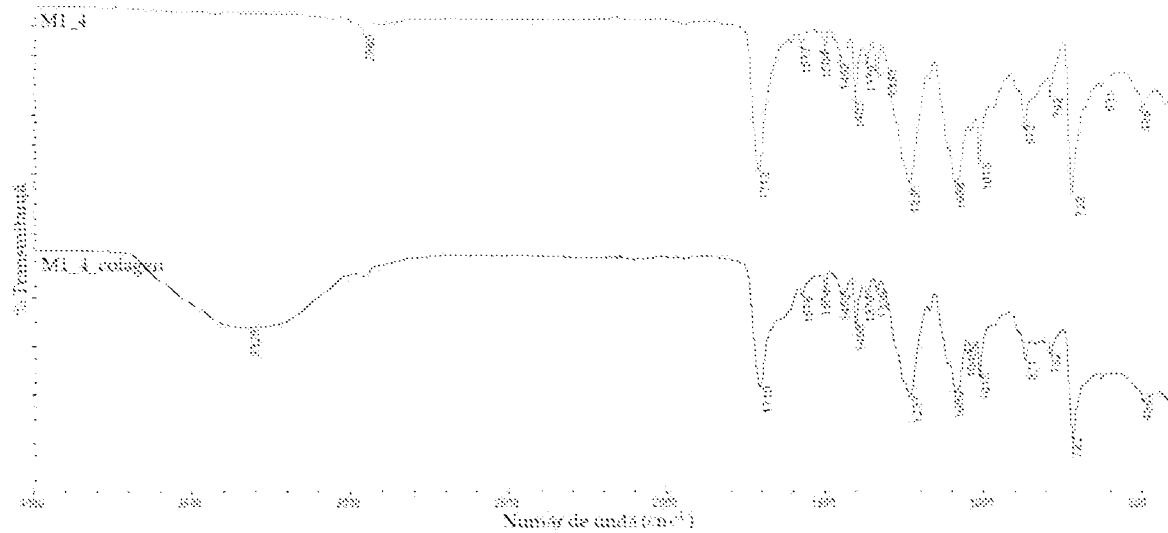


Figura 4. Spectru ATR-FTIR pentru soluție collagen tip I (1 mg/mL), suportul M1_4 necontaminat și pentru suportul M1_4 contaminat cu collagen

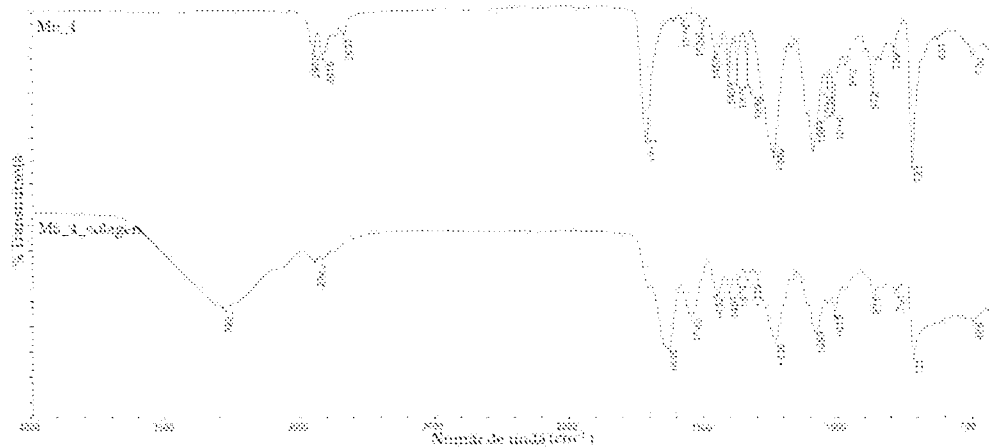


Figura 5. Spectru ATR-FTIR pentru soluție collagen tip I (1 mg/mL), suportul M6_4 necontaminat și pentru suportul M6_4 contaminat cu collagen

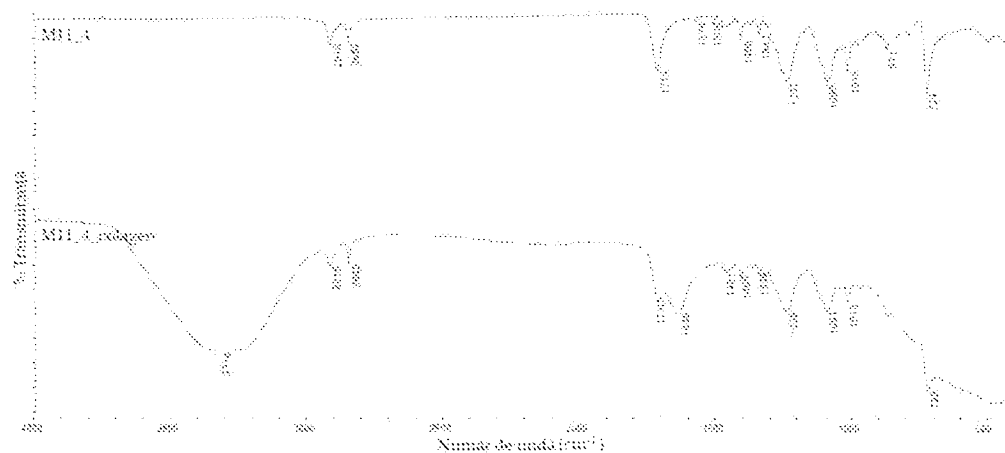


Figura 6. Spectru ATR-FTIR pentru soluție collagen tip I (1 mg/mL), suportul M11_4 necontaminat și pentru suportul M11_4 contaminat cu collagen

Handwritten signature and date: 16/11/2017

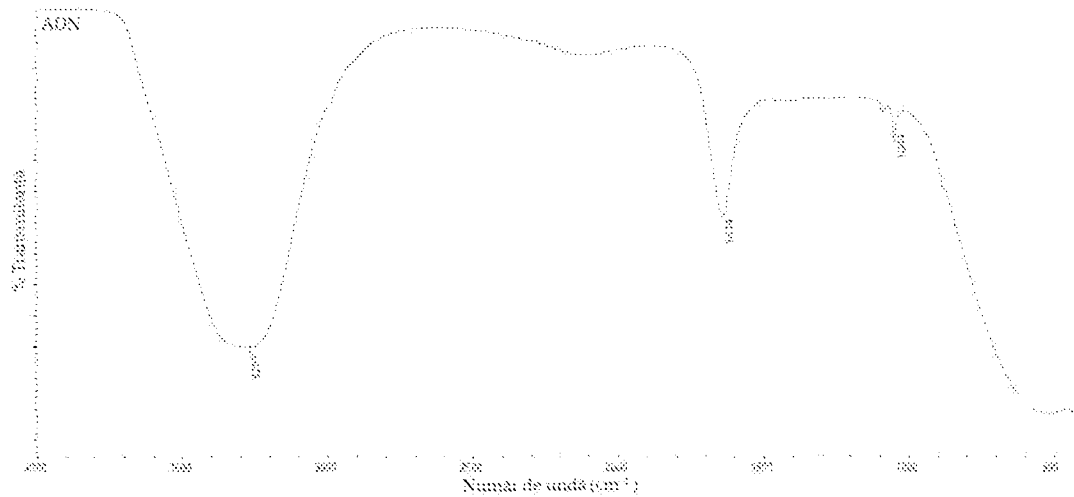


Figura 7. Spectru ATR-FTIR pentru ADN izolat și purificat din mușchi (provenit de la șobolan de experiență)

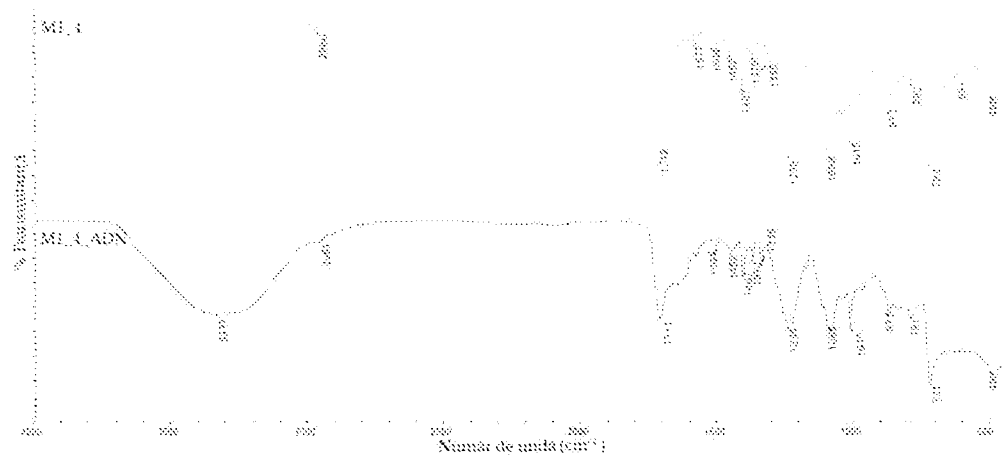


Figura 8. Spectru ATR-FTIR pentru ADN, suportul M1_4 necontaminat și pentru suportul M1_4 contaminat cu ADN

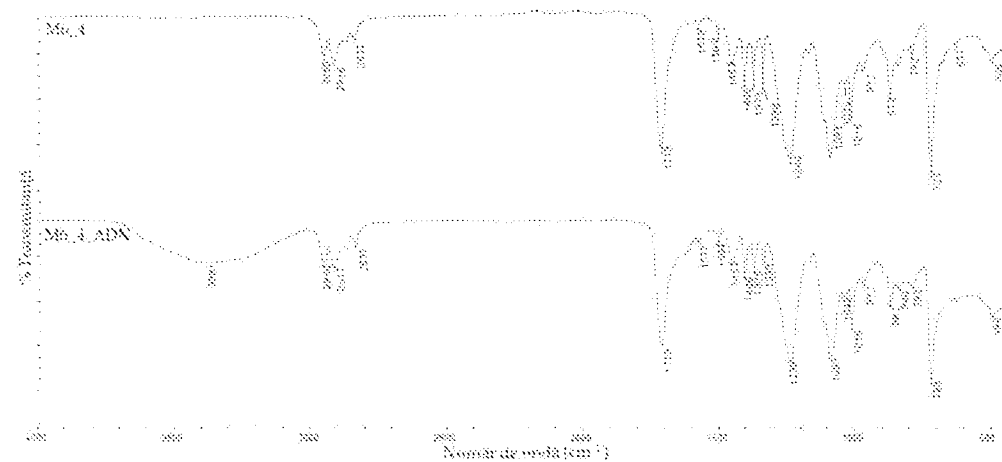


Figura 9. Spectru ATR-FTIR pentru ADN, suportul M6_4 necontaminat și pentru suportul M6_4 contaminat cu ADN

Handwritten signature and date: 11/11/2011

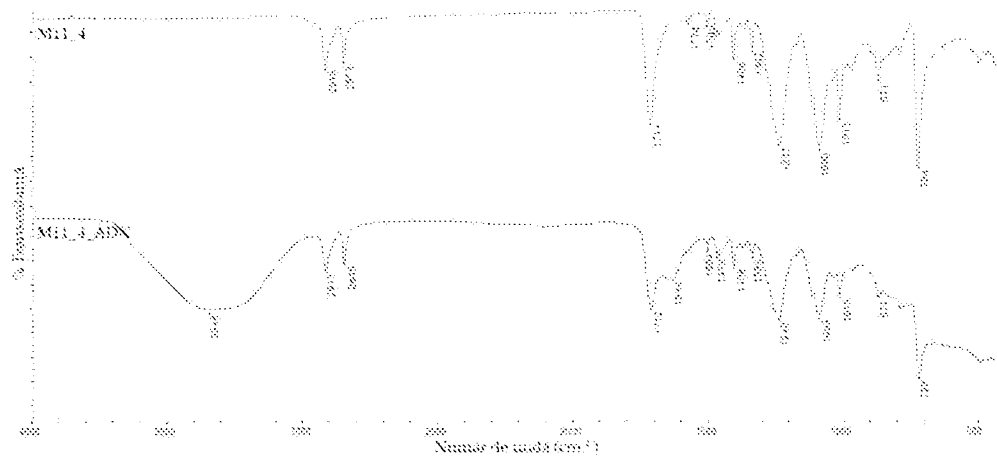


Figura 10. Spectru ATR-FTIR pentru ADN, suportul M11_4 necontaminat și pentru suportul M11_4 contaminat cu ADN