

**ȘCOALA DOCTORALĂ INTERDISCIPLINARĂ**

Facultatea: Design de Produs și Mediu

Fiz. chim. Laura Nicoleta CATANĂ (DAMIAN)

**CERCETĂRI ÎN DOMENIUL  
MATERIALELOR POLIMERICE  
ANTIMICROBIENE**

**RESEARCH IN THE FIELD OF  
ANTIMICROBIAL POLYMER  
MATERIALS**

REZUMAT / ABSTRACT

Conducător științific

Prof.dr.chim. Silvia Cristina Florica PAȚACHIA

BRAȘOV, 2018

D-lui (D-nei) Catană (Damian) Laura Nicoleta

## **COMPONENȚA**

### **Comisiei de doctorat**

Numită prin ordinul Rectorului Universității Transilvania din Brașov

Nr. .... din .....

PREȘEDINTE:

**Prof. Dr. Ing. Jaliu Codruța**

Decan Universitatea Transilvania din Brașov

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

**Prof. Dr. Pațachia Florica Silvia Cristina**

Universitatea Transilvania din Brașov

REFERENȚI:

**Prof. Dr. Ing. Popa Ionel Marcel**

Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

**Prof. Dr. Med. Iancu Luminița Smaranda**

Universitatea de Medicină și Farmacie "Gr. T. Popa" din Iași

**Prof. Dr. Ion Rodica- Mariana**

Universitatea „Valahia” din Târgoviște

Data, ora și locul susținerii publice a tezei de doctorat: 10.09.2018, ora 10, sala GI5

Eventualele aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării vor fi transmise electronic, în timp util, pe adresa [damian.nicoleta@unitbv.ro](mailto:damian.nicoleta@unitbv.ro)

Totodată, vă invităm să luați parte la ședința publică de susținere a tezei de doctorat.

Vă mulțumim.

## CUPRINS (lb. română)

	Pg. teza	Pg. rezumat
LISTA DE NOTAȚII ȘI ABREVIERI .....	11	5
MOTIVAȚIA ȘI OBIECTIVELE TEZEI .....	13	7
<b>CAP. 1. STADIUL ACTUAL AL DEZVOLTĂRII MATERIALELOR ANTIMICROBIENE .....</b>	<b>19</b>	<b>10</b>
1.1 Materiale antimicrobiene raportate până în prezent .....	19	10
<b>CAP. 2. INSTRUMENTE ȘI METODE DE ANALIZĂ UTILIZATE PENTRU CARACTERIZAREA MATERIALELOR .....</b>	<b>99</b>	<b>16</b>
2.1 Motivația selecției metodelor utilizate și argumentația adecvării lor la scop.....	101	18
<b>CAP. 3. MATERIALE POLIMERICE UTILIZATE ÎN REȚELELE DE DISTRIBUȚIE A APEI POTABILE ȘI INFLUENȚA ACESTORA ASUPRA CALITĂȚII EI .....</b>	<b>141</b>	<b>19</b>
3.1 Materiale utilizate actual pentru rețelele comune și private de distribuție a apei potabile în municipiul Brașov în corelație cu calitatea ei .....	144	21
3.2 Tipuri de poliolefine (PO) utilizate pentru conductele de apă cu avantajele și dezavantajele acestora.....	150	22
3.3 Studiul influenței suprafeței de contact și al raportului suprafață/volum (S/V) al conductelor de apă asupra dezvoltării microorganismelor.....	172	23
3.4 Studiu privind nivelul de informare al consumatorilor asupra corelației dintre calitatea materialelor conductelor de transport a apei și cea a apei potabile.....	188	26
3.5 Materiale antimicrobiene din poliolefine cu nanoparticule de Ag pentru conducte sigure de apă potabilă.....	189	28
3.6 Influența materialelor rezervoarelor de stocare asupra calității apei potabile.....	205	32
<b>CAP: 4. MATERIALE COMPOZITE ANTIMICROBIENE PE BAZĂ DE POLIOLEFINE VIRGNE ȘI FIBRE CELULOZICE.....</b>	<b>219</b>	<b>36</b>
<b>CAP. 5. POTENȚIALUL ANTIMICROBIAN AL MATERIALELOR RECICLATE DIN DEȘEURI POLIMERICE.....</b>	<b>274</b>	<b>40</b>
<b>CAP. 6. MATERIALE HIDROGELICE CU CARACTER ANTIMICROBIAN .....</b>	<b>325</b>	<b>48</b>
6.1 Materiale criogelice pe bază de PVA și LL.....	325	50
6.2 Materiale utilizate în obținerea hidrogelurilor antimicrobiene.....	331	51
6.3 Rezultate și discuții.....	339	51
6.4 Materiale criogelice pe bază de polimeri naturali .....	359	66
<b>CAP. 7. CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE.....</b>	<b>369</b>	<b>67</b>
<b>BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ .....</b>	<b>384</b>	<b>74</b>
REZUMAT RO/ENG.....	-	79
CV RO.....	437	80
CV ENG.....	-	81

## CUPRINS (lb. engleză)

	Pg. teza	Pg. rezumat
LIST OF NOTES AND ABBREVIATIONS.....	11	5
MOTIVATION AND OBJECTIVES OF THESIS.....	13	7
<b>1. STATE OF DEVELOPMENT OF ANTIMICROBIAL MATERIALS.....</b>	<b>19</b>	<b>10</b>
1.1 Antimicrobial materials reported.....	19	10
<b>2. INSTRUMENTS AND METHODS OF ANALYSIS USED FOR THE CHARACTERIZATION OF MATERIALS.....</b>	<b>99</b>	<b>16</b>
2.1 Motivation of the selection of the methods used and the reasoning of their suitability for purpose .....	101	18
<b>3. POLYMER MATERIALS USED IN WATER DISTRIBUTION NETWORKS AND THEIR INFLUENCE ON WATER QUALITY.....</b>	<b>141</b>	<b>19</b>
3.1 Currently used materials for common and private drinking water distribution networks in Braşov municipality in correlation with its quality.....	144	21
3.2 Types of polyolefins (POs) used for water pipes with their advantages and disadvantages.....	150	22
3.3 Study of contact surface influence and surface / volume ratio (S / V) of water pipelines on microorganism development.....	172	23
3.4 Study on the level of consumer information on the correlation between the quality of the water transport piping materials and the drinking water.....	188	26
3.5 Antimicrobial materials from polyolefins with Ag nanoparticles for safe drinking water pipelines.....	189	28
3.6 Influence of storage tanks materials on drinking water quality.....	205	32
<b>4. ANTIMICROBIAL COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYOLEFINS AND CELLULOSE FIBERS.....</b>	<b>219</b>	<b>36</b>
<b>5. ANTIMICROBAN POTENTIAL OF RECYCLED MATERIALS OF POLYMER WASTE.....</b>	<b>274</b>	<b>40</b>
<b>6. HYDROGELIC MATERIALS WITH ANTIMICROBIAL CHARACTERISTICS.....</b>	<b>325</b>	<b>48</b>
6.1 Cryogenic materials based on PVA and LI.....	325	50
6.2 Materials used to obtain antimicrobial hydrogels.....	331	51
6.3 Results and discussions.....	339	51
6.4 Cryogenic materials based on natural polymers.....	359	66
<b>7. FINAL CONCLUSIONS. ORIGINAL CONTRIBUTIONS. FUTURE RESEARCH DIRECTIONS.....</b>	<b>369</b>	<b>67</b>
BIBLIOGRAPHY.....	<b>384</b>	<b>74</b>
SUMMARY RO/ENG.....	-	79
CV RO.....	437	80
CV ENG.....	-	81

## **LISTĂ DE NOTAȚII ȘI ABREVIERI**

- AESA – Autoritatea Europeană de Siguranță a Alimentului
- ASTM – Societatea Americană pentru Testare și Materiale
- AMP – Polimeri care mimează peptidele naturale (mimic naturali)
- ATCC – American Type Culture Collection
- BC – bacterii coliforme
- BF – fibre de banan
- BFM – fibre de banan modificate
- CAS – Chemical Abstracts Service - număr de înregistrare și identificare pentru substanțele chimice, polimeri, biosecvențe și aliaje
- CC – celuloză modificată cu chitină
- CMA – concentrația maxim admisă
- DSC – calorimetrie cu scanare diferențială
- DPD – N,N-dietilfenilen-1,4 diamina
- CPE<sub>s</sub> – Polielectroliți cationici conjugați
- DSP – Direcția de Sănătate Publică
- EB – fascicol de electroni
- FNU – unități nefelometrice de formazină
- FTIR – spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier
- GP – grad de polimerizare
- GR – grad de reticulare
- HACCP – Hazard Analysis & Critical Control Poits
- HDPE – polietilenă cu densitate mare
- IR – infraroșu
- LD – limita de detecție
- LQ – limita de cuantificare
- LDPE – polietilenă cu densitate mică
- LLDPE – polietilenă liniară cu densitate mică
- LI – lichide ionice
- MR – material de referință
- MRC – material de referință certificat
- MSWP – engl. Municipal Solid Wastes Plastics – Deșeu Solid Plastic Menajer

NTU – unități nefelometrice de turbiditate  
OMS – Organizația Mondială a Sănătății  
PET – poli(etilenă tereftalat)  
PO – poliolefine  
POv – poliolefine virgine  
POw – poliolefine provenite din deșeu  
PP – polipropilenă  
PPE – poli(fenilen etinilen) - bază cationică conjugată polielectrolitică  
PPR – polipropilenă random (statistică)  
PS – polistiren  
PVC – poli(clorură de vinil)  
SE – energie de suprafață (determinată prin metoda unghiului de contact)  
SEM – microscopie electronică de baleiaj  
Sld – sub limita de detecție  
Slc – sub limita de cuantificare  
UFC – unități formatoare de colonii  
U – incertitudine compusă  
U<sub>e</sub> – incertitudine extinsă  
UV – ultraviolet  
VIS – vizibil  
VLDPE – polietilenă cu densitate foarte mică (very low density polyethylene)  
XRD – difracție de raze X

## **Motivația și obiectivele tezei**

Utilizarea materialelor antimicrobiene reprezintă o soluție preventivă în lupta neterminată cu microorganismele patogene.

Într-un secol XXI marcat de dinamism, cu o populație în continuă creștere [1s], care din motive economico-financiare este concentrată în marile metropole, dar și cu mari oportunități de migrare dintr-o țară în alta ori de pe un continent pe altul, posibilitatea izbucnirii epidemiilor provocate de microorganismele, transmise prin obiectele de uz comun în colectivități, reprezintă o reală amenințare asupra sănătății umane. Crearea și utilizarea de materiale antimicrobiene care să limiteze sau să elimine dezvoltarea microbiană s-a impus în aceste condiții ca o necesitate [5].

Cercetările realizate până în prezent au propus, ca măsură preventivă în lupta cu germenii patogeni, utilizarea de materiale cu efect antimicrobian în diverse domenii de activitate: în sănătate (instrumentar medical, dispozitive medicale, implanturi dentare, mobilier și pardoseli pentru sălile de intervenții chirurgicale [6, 59, 159, 161, 163, 164, 179, 207]), în spațiile publice (mijloace de transport în comun, grupuri sanitare [7, 8]), în industria alimentară (ambalaje, membrane antimicrobiene comestibile, recipiente [9, 10, 174, 175, 176, 177, 178, 211, 212]), în industria textilă [11-14, 167, 181, 205, 206, 209], în aeronautică [15], în distribuția apei potabile [16]. Problema contaminării microbiologice i-a preocupat și pe angajații NASA, atunci când au început să trimită oameni în spațiu, ceea ce i-a determinat să elaboreze proceduri de apărare împotriva germeilor, astăzi preluate și implementate de către toți producătorii din industria alimentară sub forma sistemului de management HACCP (Hazard Analysis & Critical Control Points). Oportunitatea utilizării materialelor antimicrobiene în aceste puncte critice ar reprezenta o soluție excelentă.

*Obiectivul prezentei teze de doctorat este de a testa din perspectiva caracterului antimicrobian unele materiale polimerice existente și de a obține noi materiale polimerice antimicrobiene, în scopul creșterii calității vieții și protejării mediului înconjurător.*

Scopul acestei teze de doctorat este conceperea unor materiale polimerice antimicrobiene cu aplicații specifice și testarea lor din punct de vedere antimicrobian în vederea introducerii acestei caracteristici a materialelor în fișele de produs, astfel încât siguranța sanitară să nu mai reprezinte un aspect neglijabil.

Scopul și obiectivele tezei se încadrează în prioritățile mondiale de cercetare științifică și implicit în prioritățile STRATEGIEI NAȚIONALE DE CERCETARE, DEZVOLTARE ȘI INOVARE 2014-2020, SUSȚINEREA SPECIALIZĂRII INTELIGENTE, **DOMENIUL ECO-NANO-TEHNOLOGII ȘI MATERIALE AVANSATE.**

Teza este structurată pe șapte capitole după cum urmează:

**Capitolul 1** intitulat “Stadiul actual al dezvoltării materialelor antimicrobiene” are un caracter introductiv, pe parcursul acestuia fiind prezentat stadiul actual al cunoașterii privind dezvoltarea de materiale antimicrobiene, punându-se accentul pe contribuția lor la îmbunătățirea sănătății publice, la îmbunătățirea situației mediului înconjurător, dar și la scăderea cheltuielilor privind sănătatea. Tot pe parcursul acestui capitol, se prezintă germenii cu care materialele pot lua contact, condițiile în care celulele bacteriene se dezvoltă la suprafața sau în interiorul materialelor, dar și modul de dezvoltare al acestora la nivelul materialelor. De asemenea, în cadrul acestui capitol sunt prezentate și explicate mecanismele de acțiune ale materialelor antimicrobiene. Mai mult, prin centralizarea și corelarea informațiilor raportate în literatură până în prezent, s-a realizat profilul unui material antimicrobian, prezentându-se în detaliu ce caracteristici morfologice și funcționale influențează într-un mod pozitiv sau negativ comportamentul antimicrobian al materialelor polimerice.

Capitolul se încheie cu concluziile extrase din stadiul actual al cercetărilor legate de materialele antimicrobiene, în urma cărora s-au formulat scopul și obiectivele tezei.

**Capitolul 2** prezintă instrumentele și metodele de analiză utilizate pe parcursul activității experimentale, dar și motivația selectării acestora, făcându-se dovada adecvării lor la scop.

**Capitolul 3** intitulat “Materialele utilizate în rețelele de distribuție a apei potabile și influența acestora asupra calității ei” scoate în evidență impactul negativ al materialelor polimerice uzuale asupra alimentului de bază al omului, anume apa. Conform metodologiei HACCP (*Hazard analysis and critical control points*, în traducere *Analiza pericolelor și punctele critice de control*) se identifică ca pericol *materialele* rețelelor de distribuție. În plus, SR EN ISO 22000:2005 (*Sisteme de management ale siguranței alimentului. Cerințe pentru orice organizație din cadrul lanțului alimentar*) obligă la identificarea, evaluarea și eliminarea tuturor pericolelor. Prezentul capitol, identifică, centralizează rezultatele din teren, apoi evaluează acest risc. Se dovedește astfel necesitatea utilizării de materiale antimicrobiene ca



soluție preventivă. Capitolul cuprinde și un sondaj de opinie care are ca scop aflarea nivelului de informare al consumatorilor asupra materialelor pe care le utilizează la proiectarea rețelei domestice de apă potabilă și asupra impactului pe care aceasta îl are asupra calității apei pe care o consumă. Urmează un studiu care ține cont de dimensiunile rețelelor, de vechimea lor, dar și de materialele constitutive, studiu care are ca scop evidențierea impactului negativ al materialelor utilizate la confecționarea conductelor asupra calității apei potabile. În urma centralizării tuturor datelor se stabilește tendința utilizării țevilor pe bază de poliolefine, dar și necesitatea rezolvării problemelor legate de contaminarea lor microbiologică. Prin urmare, s-a recurs la un alt studiu, comparativ, între cele mai utilizate țevi pe bază de poliolefine, în vederea stabilirii celei mai indicate variante de material polimeric în acest domeniu. În urma tuturor problemelor identificate, capitolul propune și soluții pentru rezolvarea acestor probleme, prin studii pe conducte de polipropilenă cu nanoparticule de Ag. De asemenea, prezentul capitol ține seama și de problemele apărute la stocarea apei, nu numai la distribuție. Astfel sunt derulate studii pentru stabilirea materialului optim de stocare, dar și studii pentru îndepărtarea biofilmului de la suprafața materialelor rezervoarelor de stocare cu ajutorul ultrasunetelor, dar și prin agitarea mecanică a masei de apă stocată.

**Capitolul 4** intitulat “Materiale compozite antimicrobiene pe bază de poliolefine virgine și fibre celulozice” se ocupă cu studiul eficacității antimicrobiene a materialelor cu matrice de tip poliolefină virgină, mai precis PP, LDPE și HDPE și având ca agent antimicrobian fibre celulozice modificate cu chitină, fibre de banan și fibre de banan mercerizate.

**Capitolul 5** intitulat “Potențialul antimicrobian al materialelor reciclate din deșeuri polimerice” se ocupă cu testarea materialelor obținute din fracții diferite de deșeuri plastice (PP, PE, PS, PA, PVC, Nylon), separate după densitate, în scopul extinderii domeniului de aplicare a maselor plastice reciclate, dată fiind gravitatea problematicii mediului. Datorită barierelor ridicate de statutul de deșeu, aceste materiale au limitări conform legislației în vigoare în ceea ce privește utilizarea lor, fără a avea la bază vreun studiu în acest sens, prin urmare în mod nefondat. Astfel, acest capitol se ocupă cu studiul comportamentului acestei categorii de materiale și completează lipsa unor asemenea studii din tabloul materialelor polimerice antimicrobiene.

**Capitolul 6** “Materiale hidrogelice cu caracter antimicrobian” este dedicat studiului hidrogelurilor cu aplicabilitate în diverse domenii de activitate. Hidrogelurile reprezintă clasa

de polimeri cu cea mai mare cerință din domeniul materialelor antimicrobiene, dată fiind utilizarea lor în domeniul farmaciei și în medicină, astfel că ele nu puteau lipsi din acest studiu. Ca și matrice polimerică a fost ales PVA-ul, poli(alcoolul vinilic), având ca și agenți cu potențial antimicrobian compuși mic moleculari (lichide ionice, ioni metalici, coloranți) încorporați prin sorbție sau polimeri naturali (scleroglucan, zeină și celuloză) încorporați prin înglobare.

**Concluziile finale ale tezei, aspectele originale** alături de **direcțiile viitoare** ce s-au desprins în urma procesului de cercetare sunt prezentate și sistematizate la finalul lucrării, în **Capitolul 7**.

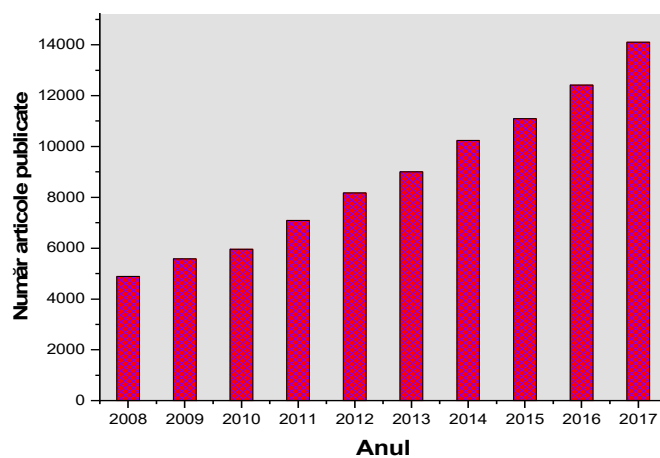
**Programul de doctorat a fost susținut prin Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane (POSDRU), ID137070, finanțat din Fondul Social European și de Guvernul României.**

# STADIUL ACTUAL AL DEZVOLTĂRII MATERIALELOR ANTIMICROBIENE

---

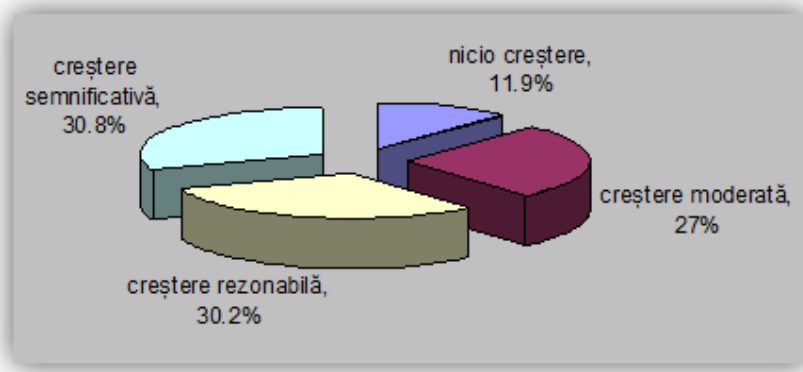
## 1.1 Materiale antimicrobiene raportate până în prezent

Domeniul materialelor antimicrobiene reprezintă un domeniu de interes în momentul de față, în continuă expansiune și puternic dezbătut, în ultimul timp fiind raportate tot mai multe lucrări despre materiale de acest tip (figura 1.1). Trăind în "era plasticului" se înțelege că cele mai multe cercetări se derulează pe polimeri [208,213], în prezent fiind cele mai utilizate materiale datorită costurilor reduse și a flexibilității de obținere. În această teză a fost realizată o sinteză a polimerilor antimicrobieni raportați până în prezent în literatura de specialitate și microorganismele afectate de către aceștia, constituindu-se o reală bază de date.



*Fig. 1.1. Dinamica articolelor publicate în domeniul materialelor antimicrobiene în ultimii 10 ani [www.sciencedirect.com]*

Data fiind intensitatea cu care se raportează studii privind materialele antimicrobiene, viitorul materialelor de acest tip a reprezentat recent tema unui sondaj de opinie realizat de către membrii Omnexus. Rezultatele au arătat că materialele antimicrobiene au un viitor promițător, date fiind numeroasele lor utilizări.



**Fig. 1.2.** Viitorul materialelor antimicrobiene ilustrat de către Omnexus Community pe baza a 159 de voturi [203]

De asemenea, HAIs (Healthcare Associated Infections), a salutat utilizarea materialelor antimicrobiene, deoarece cheltuielile pentru îngrijirea persoanelor afectate de infecții ar scădea considerabil [204].

În ultimul timp, ca urmare a dezvoltării unei noi ramuri medicale, implantologia, este de mare interes dezvoltarea de materiale biocompatibile cu caracter antimicrobian, astfel riscul infecțiilor fiind mult redus [214]. De asemenea, în domeniul oftalmologiei, lentilele de contact din materiale “moi” de tip gel, care să nu irite suprafața oculară reprezintă actualmente un standard de calitate. Dacă acestea ar avea și caracter antimicrobian, se înțelege superioritatea lor calitativă.

Dezvoltarea a noi materiale, atât pentru obținerea de țevi, conducte pentru transportul apei menajere (reziduale) sau potabile, a rezervoarelor, cât și a mobilierului, obiectelor sanitare, ambalajelor, dispozitivelor medicale au concentrat atenția cercetătorilor asupra domeniului materialelor antimicrobiene [487, 488].

Prezentul capitol a realizat o clasificare a sistemelor polimerice antimicrobiene, pentru o mai bună orientare în domeniu. În plus, după diseminarea propriilor rezultate, paleta materialelor polimerice antimicrobiene a fost completată (reprezentarea schematică din fig. 1.3) unde sunt evidențiate cu roșu categoriile polimerice adăugate prin contribuția proprie, iar cu gri sunt evidențiate categoriile de materiale polimerice deja existente până în momentul de față.

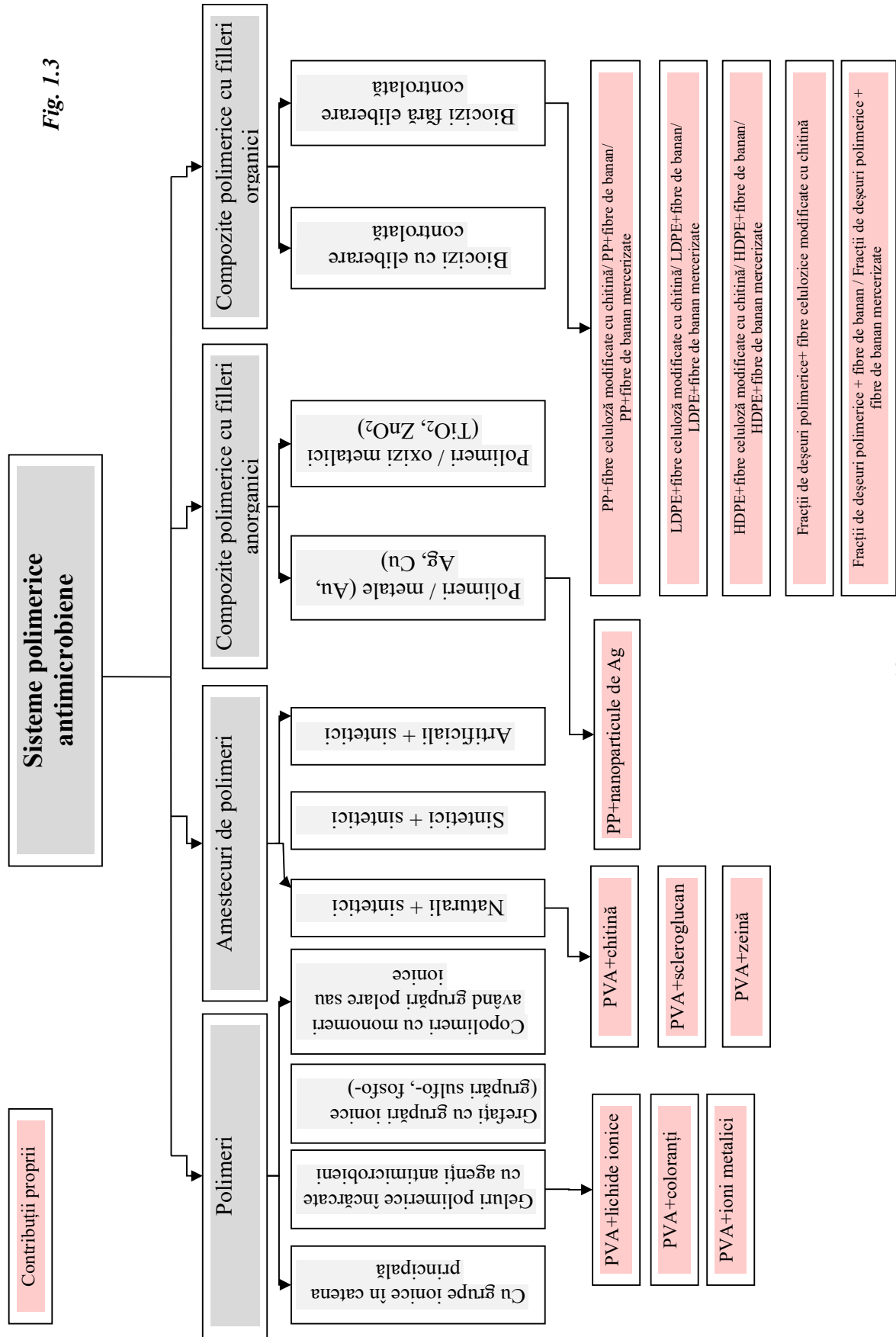


Fig. 1.3

---

---

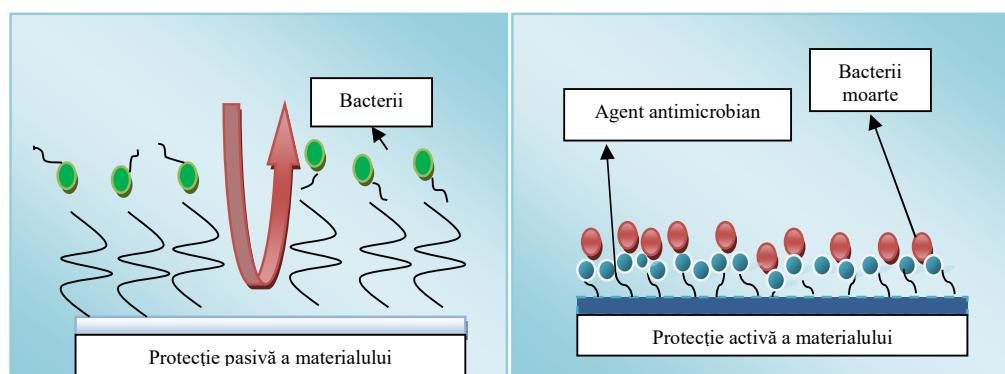
Materialele antimicrobiene acționează asupra celulelor bacteriene în două moduri: fie prin acțiunea de menținere la distanță a bacteriilor, fie prin omorârea directă acestora. Așadar, în funcție de mecanismul de eliminare al contaminării microbiologice, materialele antibacteriene se clasifică în materiale *biopasive* și *materiale bioactive* [215].

**Materialele biopasive** previn adeziunea bacteriană prin asigurarea unei adsorbții minime de proteine. Acest efect se obține prin acoperirea suprafeței materialului cu filme hidrofiele.

Filmele hidrofiele formează un strat de interfață care previne contactul dintre suprafața materialului și celulele bacteriene, așa cum este prezentat în figura 1.6.

Dezavantajul acestor materiale este că acoperirea cu filme hidrofiele este dificilă, iar execuția se impune a fi realizată perfect, deoarece defectele sunt nedorite. Existența defectelor de acoperire duce la contaminare microbiologică.

**Materialele bioactive** se clasifică la rândul lor în două categorii: **materiale cu eliberare biocidă** și **materiale contact-active**. Prima categorie de materiale omoară bacteriile prin eliberarea de substanțe biocide cu masă moleculară mică, iar cea de-a doua categorie conține materiale ce depozitează pe termen lung agenții antimicrobieni activi care sunt eliberați încet în mediu așa cum este prezentat în figura 1.7.



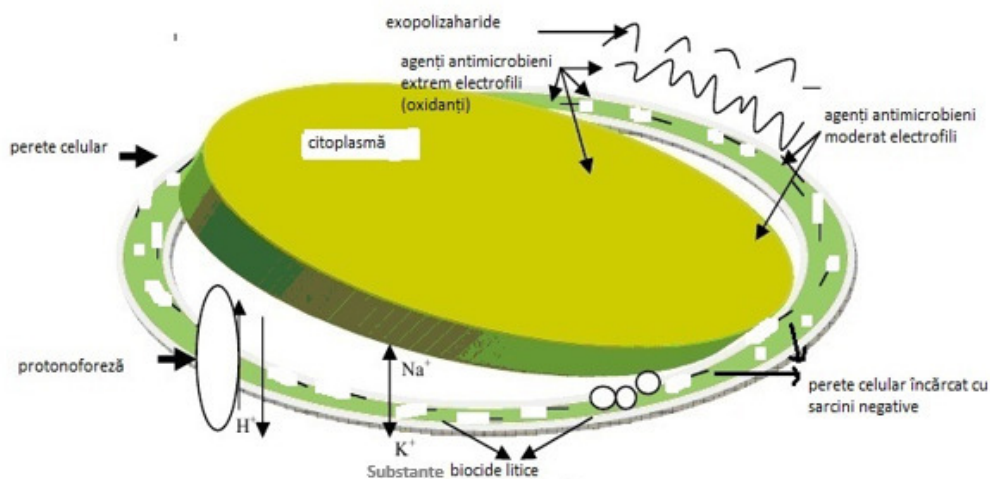
**Fig. 1.6** Material biopasiv

**Fig. 1.7** Material bioactiv

(reproducere originală)

Natura peretelui celular al bacteriei este foarte importantă în ceea ce privește mecanismul de acțiune al materialului antimicrobian. Colorația Gram permite clasificarea bacteriilor în Gram-negative și Gram-pozitive.

Este cunoscut faptul că majoritatea celulelor bacteriene prezintă încărcătură negativă la suprafață, fosfatidiletanolamina fiind componenta majoritară (cazul bacteriilor Gram-pozitive). În cazul bacteriilor Gram-negative există fosfolipide între cele două membrane pe care le prezintă la suprafață membrana celulară. Datorită acestor aspecte, la nivelul membranei celulare, are loc un fenomen ionic responsabil cu degradarea bacteriilor, așa cum este prezentat în figura 1.8.



**Fig. 1.8** Reprezentare schematică a mecanismelor de acțiune antibacteriană a materialelor funcție de agentul biocid utilizat  
Reproducere originală după [216]

Activitatea antimicrobiană a materialelor se realizează pe principii funcționale diferite impuse de substanțele biocide utilizate [219]. Astfel, în funcție de organele celulare afectate și de mecanismul de acțiune al agenților activi utilizați se disting patru categorii de agenți antimicrobieni: a) Moderat Electrofilii, b) Extrem Electrofilii (Oxidantii), c) Substanțe Biocide Litice, d) Substanțe Biocide Protonoforezatoare (tabelul 1.5) realizat conform [216].

**Tabelul 1.5** Clasificarea agenților antimicrobieni în funcție de mecanismul lor de acțiune

Agenți antimicrobieni	Exemple	Mecanismul citotoxic	Organitul celular afectat
a) Moderat Electrofilii	Isotiazolone, aldehyde, carbamide, Ag	Transport de electroni	Membrana citoplasmatică, citoplasma
b) Oxidantii	Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , ClO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Stress oxidativ	Perete celular, membrană citoplasmatică, citoplasmă
c) Substanțe Biocide Litice	Fenoli, alcooli, biguanide	Foreză	Membrana citoplasmatică
d) Substanțe Biocide Protonoforezatoare	Parabeni, acizi slabi, piritonă sodică	Forță protonică	Membrana citoplasmatică

# 2

## INSTRUMENTE ȘI METODE DE ANALIZĂ UTILIZATE PENTRU CARACTERIZAREA MATERIALELOR

Pentru a pune în evidență comportamentul materialelor în prezența microorganismelor și pentru a stabili ce caracteristici ale materialului influențează rezistența microbiologică, au fost utilizate mai multe tipuri de determinări:

- *fizice*: conductivitate electrică, determinarea densității materialelor, absorbții de apă, turbidimetrie, unghi de contact; din această categorie fac parte și determinările *optice*: microscopie optică, SEM și AFM; spectroscopie FTIR, spectroscopie UV-VIS, potențiometrie, analize DSC, XRD;
- *fizico-chimice*: analiză elementală;
- *chimice*: determinări volumetrice de indentificare a unor specii chimice rezultate în urma activității microbiene;
- *microbiologice*: determinare nivel creștere/inhibare bacterii, funghi și levuri.



**Fig.2.1** Metode de caracterizare ale materialelor polimerice studiate (schematizare originală)

Datorită diversității tehnicilor de caracterizare abordate, o clasificare a metodelor utilizate este reprezentată schematic funcție de domeniul uzual de aplicabilitate în figura 2.2



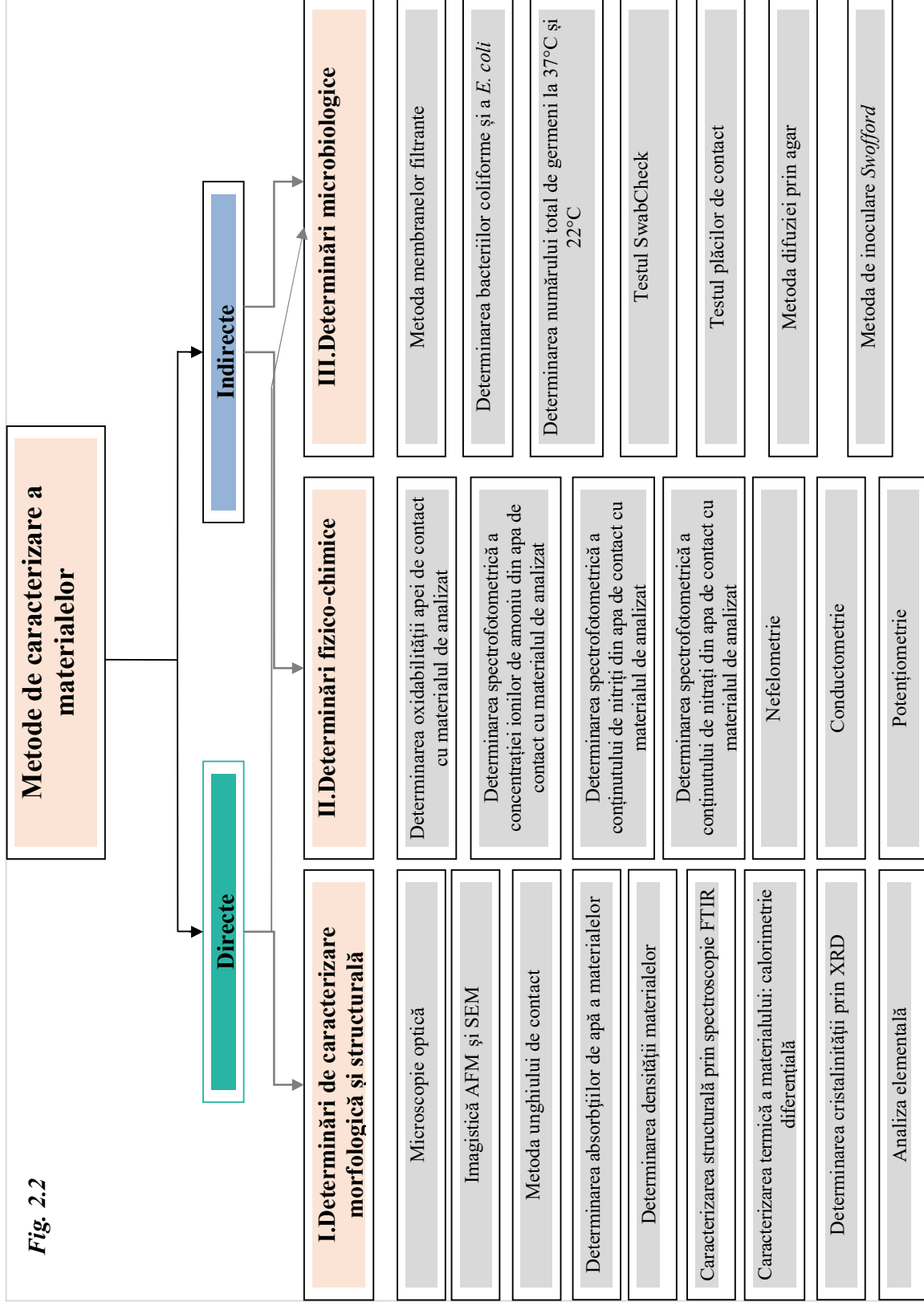


Fig. 2.2

---

---

## 2.1 Motivația selecției metodelor utilizate și argumentația adecvării lor la scop

Domeniul interdisciplinar al materialelor antimicrobiene impune o abordare mai complexă în ceea ce privește metodologia de laborator. **Motivația** care stă la baza acestei metodologii pe categorii de încercări este următoarea:

**I. Determinările de morfologie și structură** sunt esențiale atunci când intră în discuție materialele antimicrobiene. Unele caracteristici morfologice, ca porozitatea sau rugozitatea suprafeței materialului, sunt factori importanți atunci când se urmărește obținerea de materiale antimicrobiene. În aceeași măsură structura chimică a materialului este esențială atunci când intră în discuție eficacitatea antimicrobiană. Spre exemplu, în general, concentrația de agent antimicrobian din matricea polimerică este decisivă în ceea ce privește eficacitatea materialului pe termen lung. De asemenea modul de dispunere a speciilor antimicrobiene active pe catenele polimerice principale pot influența comportamentul antimicrobian al unui material. Se înțelege astfel că determinările de caracterizare morfologică și structurală sunt vectorii pe baza cărora se poate stabili mecanismul de acțiune al materialului antimicrobian obținut, abordat printr-o viziune de ansamblu, care ia în considerare toate aspectele legate de material și nu în mod sumar, luând în considerare doar aspectele legate strict de agentul antimicrobian utilizat.

**II. Determinările fizico-chimice** sunt foarte utile, deoarece oferă rezultate preliminare rapide comparativ cu determinările microbiologice care pot dura până la 4 zile. Este cunoscut faptul că prezența ori intensificarea activității microbiene determină modificări chimice în mediul în care materialul se află. În plus corelarea rezultatelor microbiologice cu rezultatele fizico-chimice obținute poate conduce la o strategie în conceperea unui material cu proprietăți controlate.

**III. Determinările microbiologice** reprezintă modalitatea de bază prin care se evidențiază caracterul antimicrobian al materialului de analizat. Dacă în determinările microbiologice materialul de analizat este adus în contact direct cu mediul de cultură ori cu o suspensie bacteriană de concentrație cunoscută și se determină efectul materialului asupra concentrației de bacterii din mediul nutritiv/ suspensia bacteriană, metoda de analiză este considerată directă.

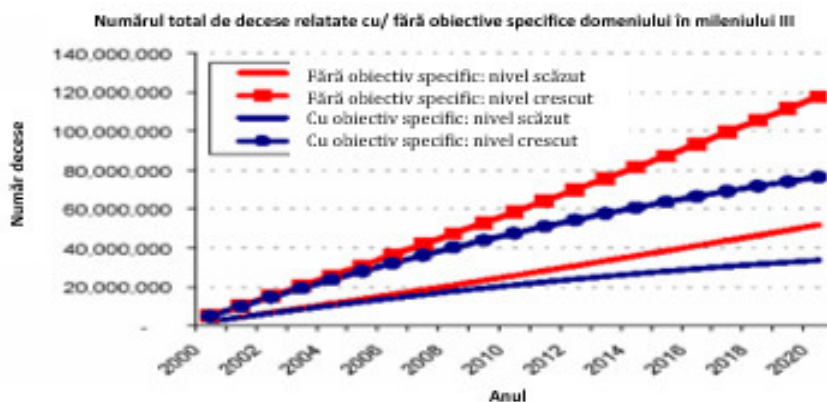
Chiar dacă principiile de metodă sunt identice, comune pentru toate determinările executate, s-a recurs totuși la o clasificare a metodelor de analiză funcție de entitatea supusă analizei:

- a) **Directe** – sunt analizele la care proba de material este în contact cu un mediu nutritiv de suspensie lichid ori cu un mediu nutritiv solid însămânțat/ inoculat cu tulpini microbiene cunoscute.
- b) **Indirecte** – sunt analizele la care proba de material este în contact cu un mediu natural și nu unul de sinteză. Tehnica este des utilizată în testarea materialelor utilizate în industria alimentară și se bazează pe utilizarea unui stimulator. Stimulatorul cel mai utilizat, cel mai ieftin și la îndemâna tuturor analitiștilor în acest tip de determinări este apa.

### 3

## MATERIALE POLIMERICE UTILIZATE ÎN REȚELELE DE DISTRIBUȚIE A APEI POTABILE ȘI INFLUENȚA ACESTORA ASUPRA CALITĂȚII EI

Siguranța și buna calitate a apei de băut reprezintă un concept de bază pentru sănătatea umană. Deși apa reprezintă alimentul de bază al omului și al animalelor domestice, modul de păstrare și efectele tranzitului acesteia prin rețelele casnice de apă potabilă sunt prea puțin studiate pentru un produs alterabil. Astfel, temperatura de păstrare și materialul din care sunt confecționate țevile, reprezintă factori importanți de deteriorare a calității apei potabile, cu urmări grave asupra sănătății umane. În consecință, *The Hazard Analysis and Critical Control Point (HACCP) system* și *SR EN ISO 22000:2005 Siguranța alimentului* trebuie aplicate cu seriozitate și în cazul apei potabile, ca și în cazul celorlalte alimente, dată fiind rata mare a mortalității având drept cauză apa de băut (fig.3.1).



**Fig.3.1** Dinamica deceselor cauzate de bolile hidrice la nivel mondial [2s]

Degradarea calității apei potabile din rețeaua de distribuție se datorează atât contaminanților chimici (a), cât și contaminanților microbiologici (b).

(a) Contaminanții de natură chimică proveniți din conductele de distribuție pot dăuna grav sănătății umane, prin acumularea în organism, în timp. De exemplu, în Anglia, un studiu realizat pe femei însărcinate atrage atenția asupra faptului că prin contaminarea cu tetracloroetilena provenită din conducte a crescut riscul de anomalii congenitale [221].

De asemenea, se atrage atenția asupra faptului că una dintre cauzele dereglării sistemului endocrin este clorura de vinil din apa care a avut contact cu țevile de PVC, iar apariția cancerului se poate datora compușilor chimici proveniți din materialele plastice folosite la stocarea apei potabile [222].

Spre deosebire de contaminanții de natură biologică, cei chimici se acumulează în timp în organism și nu determină manifestări clinice imediate, astfel că măsurile medicale se iau foarte târziu.

(b) Contaminanții microbiologici sunt la fel de periculoși pentru sănătatea populației, putând genera în unele cazuri, chiar deces. Este cunoscută astfel epidemia hidrică de dizenterie din Detroit (S.U.A.), care a cuprins peste 50.000 de îmbolnăviri [19s], dar și problemele recente din România legate de copiii cu sindrom hemolitic uremic datorită infecției cu *E. coli*. Spre deosebire de contaminanții chimici, cei microbiologici produc simptome specifice imediate, degradarea stării de sănătate realizându-se rapid. Riscul microbiologic poate fi indus de factori externi rețelei de distribuție, însă puțini cunosc faptul că **însăși rețeaua de distribuție, prin materialele din care este realizată, poate constitui un risc de deteriorare al calității apei potabile din punct de vedere microbiologic.**

Modul de abordare al problematicii rețelelor de distribuție, a fost realizat conform planului de cercetare ilustrat în fig. 3.2.

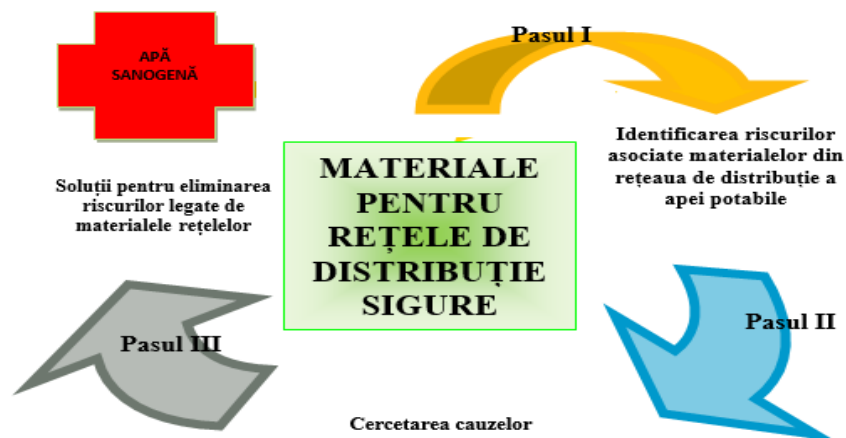
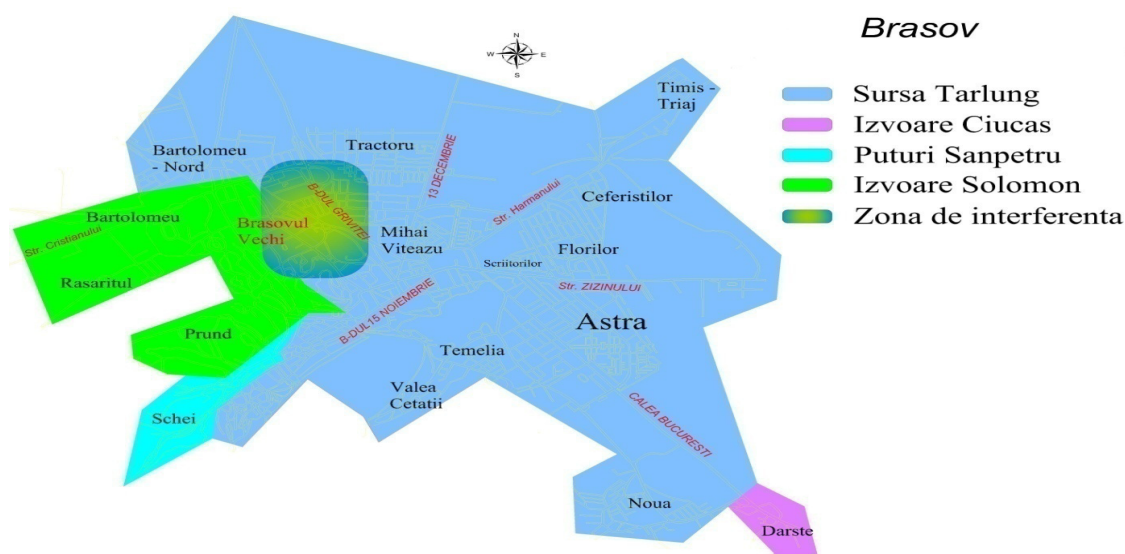


Fig.3.2 Managementul cercetării (schematizare originală)

### 3.1 Materialele utilizate actual pentru rețelele comune și private de distribuție a apei potabile în municipiul Brașov în corelație cu calitatea apei

Prezentul studiu are ca scop investigarea influenței materialelor din rețelele de distribuție asupra calității apei potabile. Pentru aceasta s-au ales 34 de puncte de prelevare, dintre care 17 rezervoare și 17 consumatori cu rețele casnice de materiale diferite care nu au folosit apa peste noapte. Studiul implică toate zonele de distribuție a municipiului Brașov conform hărții din figura 3.3. Probele de apă de la consumatori au fost prelevate atât de la branșament, cât și din interiorul imobilelor. Pentru interiorul imobilelor s-au prelevat câte două probe, una imediat după deschiderea robinetului (primul jet), iar alta după curgerea apei timp de 5 minute (spălare). Studiul ține cont de toate aspectele rețelei: vechimea rețelei domestice, de tipul materialelor folosite la conducte și branșamente, dar și de dimensiunile rețelelor casnice și locale.

Pe baza rezultatelor obținute din acest studiu s-au observat diferențe de calitate a apei potabile în funcție de materialul instalației utilizate și consum. Datorită faptului că apa stagnează în țevi pe timpul nopții, la temperatura imobilului, activitatea microbiologică se intensifică, chiar dacă la branșamentele consumatorilor calitatea apei se încadra în parametrii prevăzuți de legislația în vigoare. **S-a observat că încărcătura microbiologică este mai mare în cazul țevilor din material plastic.** Mai mult, metale nedorite precum Cu, Pb, Ni sau Al au fost regăsite în concentrații mai mari decât maximele admisibile. **Conform metodologiei HACCP, se identifică astfel ca punct critic de control materialele polimerice din rețeaua de distribuție domestică.**



**Fig.3.3** Harta zonelor de distribuție a apei potabile în municipiul Brașov pe surse (harta reprezintă proprietatea Companiei Apa Brașov)

### 3.2 Tipuri de poliolefine (PO) utilizate pentru țevile de apă cu avantajele și dezavantajele acestora

La nivel mondial un procent de 54% din toate tipurile de țevă este reprezentat de materialul plastic. Dintre materialele plastice un procent de 62% este reprezentat de poli(clorura de vinil) (PVC), iar polietilena (PE) se regăsește în procent de 33.5% (Raynaud, 2004).

Pentru durabilitate, dar și costuri reduse față de materialele metalice cum este de exemplu cuprul, tendințele actuale se îndreaptă spre materialele plastice cu înaltă densitate ca (HDPE) și (cPVC-poli(clorură de vinil) clorinată). PVC și cPVC sunt realizate din aceleași elemente de bază cu un singur factor distinctiv: cPVC este modificată printr-o reacție de clorurare cu radicali liberi care crește în mod eficient conținutul de clor al materialului [20s]. Poli(clorura de vinil) standard (PVC) prin clorurare avansată sau post-clorurare fotochimică devine o variantă în care la fiecare atom de carbon deja legat de un atom de clor din macromolecula inițială s-a introdus încă un atom de clor, în locul unuia de hidrogen. În acest mod s-a ajuns la un material la care conținutul de clor atinge 71,2% și care prezintă proprietăți îmbunătățite, cu mult peste cerințele actuale privind sistemele de conducte pentru apă sub presiune sau canalizare [21s]. Cercetările actuale din domeniu indică însă, anumite probleme în ceea ce privește utilizarea acestora [228], după cum vom expune în continuare.

Momentan, polietilena de densitate medie (MDPE) și polietilena de înaltă densitate (HDPE) sunt agreate pentru apa rece până în 25°C. La temperaturi cuprinse între 20 și 140°C, au loc transformări fizice ale materialului, precum tranziția sticloasă - (T<sub>g</sub>), iar la temperaturi cuprinse între 120 și 130°C se atinge temperatura de topire - (T<sub>m</sub>). Prin utilizarea de aditivi ca fosfiți și antioxidanți precum fenolul, negrul de fum, dar și prin stabilizarea prin radieră UV, rezistența mecanică a țevelor se îmbunătățește, acestea devin mai elastice și prezintă o mai mare rezistență la oxidare. Totuși, cu toate îmbunătățirile aduse, la temperaturi ridicate acestea se degradează, astfel încât nu pot fi utilizate pentru apa caldă, iar în majoritatea imobilelor rețeaua este comună, atât pentru apa rece, cât și pentru cea caldă. Prin urmare, s-a recurs la obținerea de produse cu masă moleculară mai mare, ca de exemplu PEX, polietilena reticulată obținută prin reticularea polietilenei de înaltă densitate, care împiedică deteriorarea țevelor. Țevile de PEX sunt utilizate cel mai ades în Europa și Asia, dar utilizarea acestora este în creștere și în USA [228].

Contactul pe termen lung cu clorul liber din apa potabilă determină schimbări la suprafața materialului, ceea ce implică modificări ale caracteristicilor morfologice ale materialului, dar și modificări mecanice. Modificări mecanice pot să apară și datorită altor factori ca temperatura,

presiunea, pH-ul apei, nivelul concentrației altor dezinfectanți chimici utilizați. De asemenea, timpul de expunere la factorii enumerați anterior este foarte important. Astfel, într-un timp de numai 7 zile, apar modificări mecanice importante și striații vizibile sau chiar crăpături la suprafața materialului conductei [228].

O altă problemă este reprezentată de obligația legală de a fi asigurată prezența clorului în apa potabilă. Legea calității apei potabile precizează că la consumator apa trebuie să aibă minim 0,1 mg/L clor liber. Însă, în prezența acestuia au loc modificări ale materialelor plastice. Astfel studii recente indică faptul că în prezența clorului se produc modificări ale rezistenței la tracțiune a materialelor plastice, dar și pierderi în masă a acestora [229].

### **3.3 Studiul influenței suprafeței de contact și al raportului Suprafață/Volum (S/V) al conductelor de apă asupra dezvoltării microorganismelor**

Pentru prezentul studiu s-a utilizat ca material polimeric (PPR), polipropilena statistică. Alegerea materialului de studiu nu s-a realizat aleator, ci în concordanță cu situația actuală din domeniul hidroconstrucțiilor. Astfel, în prezent, la construcția imobilelor noi, din considerente financiare, dar și tehnice (rezistența la presiune sau la coroziune, masa mai mică, coeficient de dilatare mic, manevrabilitate ușoară), pentru rețelele casnice nu se mai folosesc conducte metalice, ci conducte de natură polimerică. Dintre acestea, cele din polipropilenă statistică (PPR) reprezintă la ora actuală cel mai vândut material destinat rețelelor casnice de apă rece.

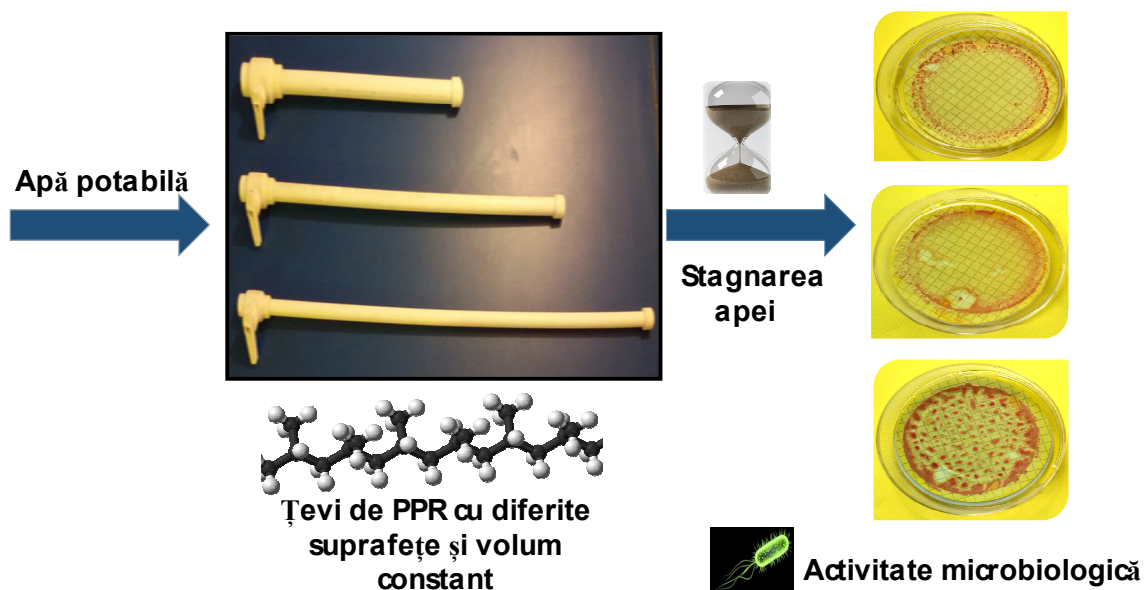
Interesant este că producătorii de conducte PPR nu acordă atenție aspectului microbiologic, ci doar aspectului fizico-chimic, după cum reiese din certificatul de calitate al acestui produs, unde se poate observa cum capitolul de rezistență chimică este exhaustiv tratat în conformitate cu ISO/TR 1035:1993 *Plastics pipes and fittings – Combined chemical – resistance classification table*, făcându-se referire la rezistența chimică față de 140 de substanțe distincte, în timp ce rezistența microbiologică rămâne un subiect netratat. Datorită acestui deficit, studiul de față are ca scop monitorizarea evoluției activității microbiologice din apa distribuită prin conducte de PPR, în funcție de volumul conductei, dar și în funcție de suprafața de contact a apei cu materialul pentru un timp de 9h (durata unei nopți) la temperatura de 22°C, în vederea determinării caracteristicilor pro- sau antimicrobiene.

Ținând cont de faptul că activitatea microbiană în apa potabilă se poate desfășura atât la interfața material/ apă, cât și în volumul de apă unde particulele care nu sedimentează (aflate în suspensie)

sunt substraturi bune de aderare a bacteriilor, în acest capitol s-a propus determinarea factorului dominant în dezvoltarea bacteriilor.

Dacă interfața material/ apă este factorul principal de multiplicare a microorganismelor înseamnă că natura și caracteristicile superficiale ale materialului de contact sunt determinante în evoluția microbiană. Dacă dezvoltarea bacteriilor are loc predominant în volum, atunci calitatea apei de contact este esențială.

Pentru a se stabili influența volumului și a suprafeței de contact a materialului cu apa asupra calității inițiale a acesteia, s-au utilizat țevi de trei diametre diferite. Studiul are în vedere că nu toți consumatorii utilizează surse de apă clorinată, astfel că monitorizarea s-a realizat atât pe apă clorinată, cât și pe apă neclorinată, folosind aceeași sursă. De asemenea, studiul ține cont și de nivelul de clorinare al apei, deoarece este cunoscut faptul că abonații de la începutul rețelei de distribuție beneficiază de o concentrație de clor liber mai mare decât consumatorii de la capăt de rețea. Din aceste considerente studiul s-a realizat pe o concentrație de clor liber apropiată atât de minimul cât și de maximul admis, anume 0,1 mg/L Cl<sub>2</sub>, respectiv 0,5 mg/L Cl<sub>2</sub> conform legii nr. 458 / 2002 privind calitatea apei potabile (republicată) – completată de Legea Nr. 311/ 2004), astfel încât datele experimentale să implice toate categoriile de consumatori. În plus, realizând studii și pe probe cu dezinfectant se pot obține informații privind impactul negativ asupra integrității materialului. Țevile umplute cu apă au fost supuse stagnării timp de 9h (intervalul de timp în care apa stagnează peste noapte în instalațiile casnice) și la temperatura de 22°C (temperatura medie a unui imobil).



*Fig. 3.24* Reprezentarea schematică a etapelor de studiu (schematizare originală)



### Materiale utilizate:

• **12 țevi din PPR** tăiate conform dimensiunilor prezentate în tabelul 3.13, astfel încât să se obțină un volum constant (1 set pentru stimulator apă clorinată și 1 set pentru stimulator apă neclorinată) și respectiv o suprafață desfășurată constantă de contact a apei cu materialul (1 set pentru stimulator apă clorinată și 1 set pentru stimulator apă neclorinată). Țevile de trei diametre diferite au fost capsulate la un capăt cu capace fixe și la celălalt capăt cu robineti din același material (fig. 3.25).



*Fig. 3.25 Țevi PPR de diametre diferite și volum constant*

*Tabel 3.13 Dimensiunile țevilor de PPR utilizate în studiu*

$V_{ct} = 150.000 \text{ cm}^3$			$S_{ct} = 430.000 \text{ cm}^2$		
$\varnothing$ (cm)	L (cm)	S (cm <sup>2</sup> )	$\varnothing$ (cm)	L (cm)	V (cm <sup>3</sup> )
1.400	97.500	428.610	1.400	97.800	150.475
1.800	59.000	333.468	1.800	76.000	193.298
2.000	47.800	300.184	2.000	68.500	215.090

• **Stimulator: Apă potabilă** provenită din sursa Ciucaș, zona II de distribuție a Companiei Apa Brașov, unica sursă neclorinată din municipiul Brașov. Calitatea inițială acestei ape a fost determinată în conformitate cu cerințele din Legea 458/2002-Anexa 2 privind calitatea apei potabile distribuite în rețeaua de alimentare a orașului.

• **Hipoclorit de sodiu** pentru clorinarea apei la  $\sim 0.1 \text{ mg/L Cl}_2$  (concentrația minimă de clor liber prevăzută de legislația în vigoare) și  $\sim 0.5 \text{ mg/L Cl}_2$  (concentrația maximă de clor liber

prevăzută de legislația în vigoare). Necesitatea clorinării în laborator a fost impusă de menținerea aceluiași surse de apă pentru toate experimentele.

S-a constatat că țevile confecționate din PPR susțin dezvoltarea microorganismelor în timpul stagnării apei în rețeaua de distribuție.

**Procesul de dezvoltare al microorganismelor este favorizat de o suprafață mai mare de contact cu materialul, prin scăderea în timp a concentrației de clor liber, dar și datorită rugozității PPR, care favorizează proliferarea bacteriană.**

Cele 9h de stagnare sunt suficiente pentru a transforma apa într-un produs impropriu consumului, aspect de care producătorii de apă potabilă nu sunt răspunzători, starea rețelei casnice fiind exclusivă răspundere a proprietarilor de imobile.

Pe baza rezultatelor obținute în acest studiu, s-a putut stabili faptul că, dimineața consumul de apă fără o spălare prealabilă a țevii reprezintă un real risc de îmbolnăvire, datorită încărcăturii microbiene, dar și ingerării unei cantități suplimentare de Al, aspect identificat prin analiza EDX. Deși apa reprezintă alimentul de bază al omului și animalelor, modul de păstrare și efectele tranzitului acesteia prin rețelele casnice de apă potabilă este neglijat de populație. Temperatura de păstrare și materialul din care sunt confecționate țevile, reprezintă factori importanți de deteriorare a calității apei potabile, cu urmări grave asupra sănătății umane. În consecință, SR EN ISO 22000:2005 *Siguranța alimentului* ar trebui continuu și responsabil aplicat și în cazul țevilor destinate apei potabile, ca și în cazul celorlalte ambalaje de alimente.

Diseminarea rezultatelor ar putea reprezenta referințe pentru completarea procedurilor de proiectare actuale, aspectul microbiologic fiind neglijat. În același timp studiul atrage atenția asupra faptului că certificatul tehnic al acestor țevi este incomplet, din moment ce se referă doar la rezistența chimică. Dacă în momentul de față studii de acest tip sunt obligatorii în industria textilă pentru a nu dăuna sănătății purtătorilor, se pune întrebarea de ce în cazul unui produs care este ingerat atenția nu este aceeași. După conturarea acestor concluzii, pentru a afla dacă populația conștientizează acest pericol s-a recurs la studiul descris în paragraful următor.

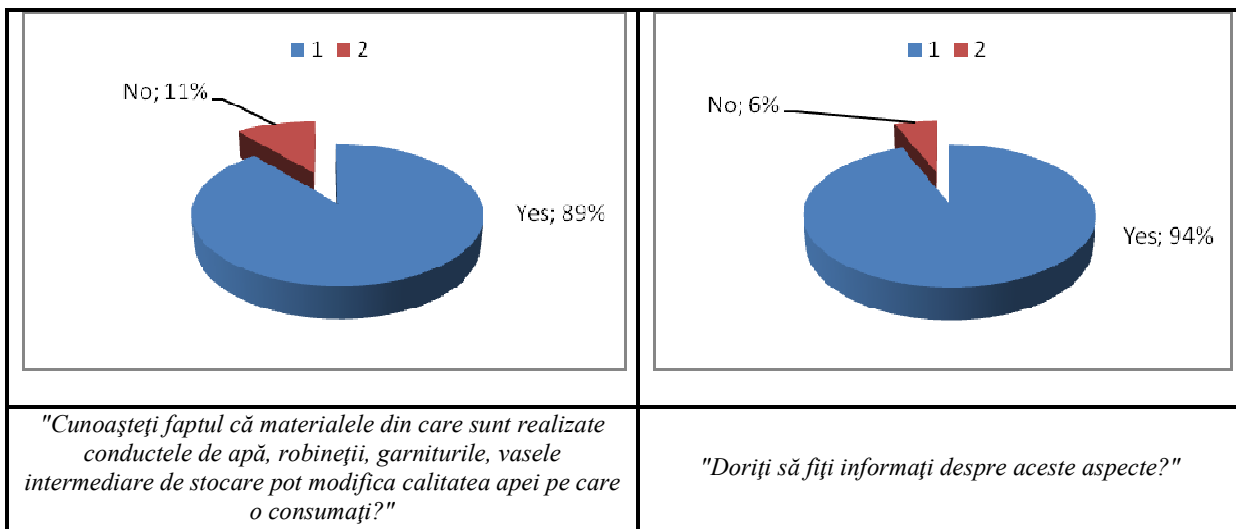
### **3.4 Studiu privind nivelul de informare al consumatorilor asupra corelației dintre calitatea materialelor conductelor de transport/ recipientelor de stocare și cea a apei potabile**

Pe baza concluziilor obținute anterior și ținând cont de faptul că oamenii concep sau intervin în sistemul de distribuție al apei prin reparații sau modernizări ale instalațiilor inițiale, este esențial ca ei să fie informați asupra impactului utilizării diferitelor materiale pentru confecționarea

conductelor asupra calității apei potabile. Educația populației în ceea ce privește calitatea apei consumate este esențială [223]. Pentru a cunoaște nivelul actual de informare și educare al consumatorilor a fost realizat un sondaj de opinie pe un eșantion de 100 de consumatori de pe raza județului Brașov.

Centralizarea răspunsurilor a scos în evidență faptul că populația acordă prea puțină atenție rețelei interne de apă potabilă, deși consideră că apa pe care o consumă este foarte importantă pentru sănătatea lor.

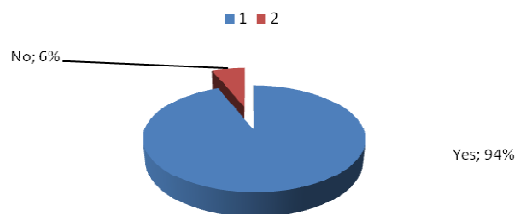
De asemenea, se conștientizează faptul că materialele utilizate în rețeaua casnică pot influența calitatea apei și se manifestă interes din partea celor intervievați în ceea ce privește acest aspect după cum reiese din reprezentările din fig. 3.33.



**Fig. 3.33** Sondaj de opinie cu privire la conștientizarea impactului materialelor rețelei casnice asupra calității apei potabile (original)

Conform răspunsurilor persoanelor intervievate, după radioactivitate și substanțe organice, contaminarea microbiologică reprezintă cel mai serios motiv de îngrijorare în rândul consumatorilor.

Ceea ce este remarcabil și motivează continuarea cercetărilor în domeniu, este procentul mare de consumatori care doresc să fie informați asupra materialelor utilizate pentru conductele de apă din imobile (fig. 3.34).



**Fig. 3.34** Doriți să fiți informați ce material ar trebui să cumpărați pentru rețeaua domestică? (original)

**Concluziile finale** ale acestui sondaj arată că populația nu este bine informată despre pericolul materialelor utilizate asupra apei pe care o consumă. În plus, apa potabilă este monitorizată de către autorități în rețeaua comună de distribuție, nu și la consumator. Studiile naționale indică faptul că doar 0,1 % din rețelele domestice sunt incluse în planul de monitorizare al apei potabile, însă R. V. Tauxe afirmă că prevenirea și controlul infecțiilor provocate de produsele alimentare contaminate necesită eforturi constante și susținute de-a lungul întregului lanț de producție și distribuție [224].

### **3.5 Materiale antimicrobiene din poliolefine cu nanoparticule de argint pentru conducte sigure de apă potabilă**

După cum dovedește studiul anterior, tipul materialelor din care este realizată rețeaua de distribuție a apei potabile reprezintă un factor de risc pentru degradarea calității apei destinate consumului uman.

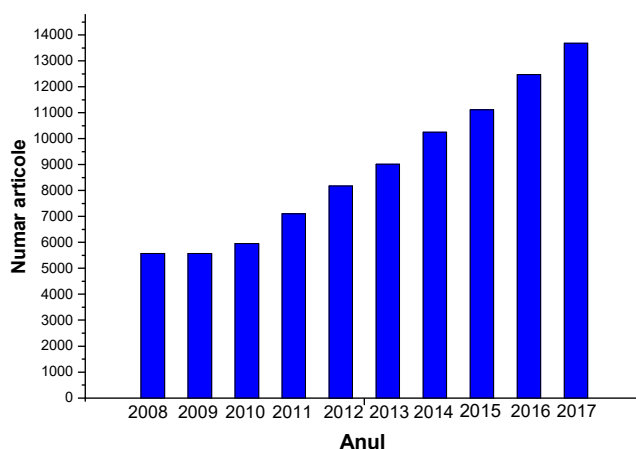
Alte studii indică faptul că epidemiile hidrice reprezintă o problemă veche la nivel mondial, departe de a fi rezolvată, chiar și în țările dezvoltate [255, 256]. Un exemplu recent în acest sens este reprezentat de contaminarea apei potabile cu *Legionella* care a afectat grav populația în SUA, Michigan, înregistrându-se și decese în rândul copiilor [27s]. Ca urmare a utilizării excesive din ultimul timp a dezinfectanților, germenii au devenit tot mai rezistenți, motiv pentru care se preconizează că securitatea microbiologică a apei va fi o mare problemă a secolului XXI [257], mai ales că boala diareică cu transmitere hidrică este a doua cauză de deces la nivel mondial după bolile cardiovasculare [258].

În aceste condiții, prevenția și controlul reprezintă acțiuni obligatorii pentru menținerea sănătății populației, aspect subliniat și de Directiva Cadru pentru Apa 98/83/EC care are ca obiectiv “obținerea de apă sigură prin aplicarea **cunoștințelor științifice**”. Obținerea și livrarea apei sigure la consumator presupune un bun management al riscurilor [259].

De altfel, și Organizația Mondială a Sănătății organizează congrese și conferințe cu scopul de a găsi soluții optime care să conducă la apă sigură [1, 260, 11s]. Același scop urmărește și Parlamentul European în momentul de față, care preconizează că aceste probleme vor fi rezolvate până în anul 2019, ceea ce este foarte puțin probabil având în vedere timpul foarte scurt rămas [9s].

În momentul de față prevenția și controlul se aplică de către producătorii de apă potabilă prin dezinfecție cu clor, însă aceste acțiuni presupun și anumite efecte secundare: deshidratarea pielii și îmbătrânirea prematură a acesteia, formarea de derivați toxici, cancerigeni și mutageni (trihalometanii, cloroformul, dibromclormetanul, ș.a). În aceste condiții, reducerea nivelului de clor, prin utilizarea rețelelor de distribuție confecționate din materiale antimicrobiene, ar reprezenta o soluție pentru eliminarea inconvenientelor descrise anterior, mai ales că în momentul de față materialele antimicrobiene se dovedesc a fi eficiente în tot mai multe domenii de activitate [5].

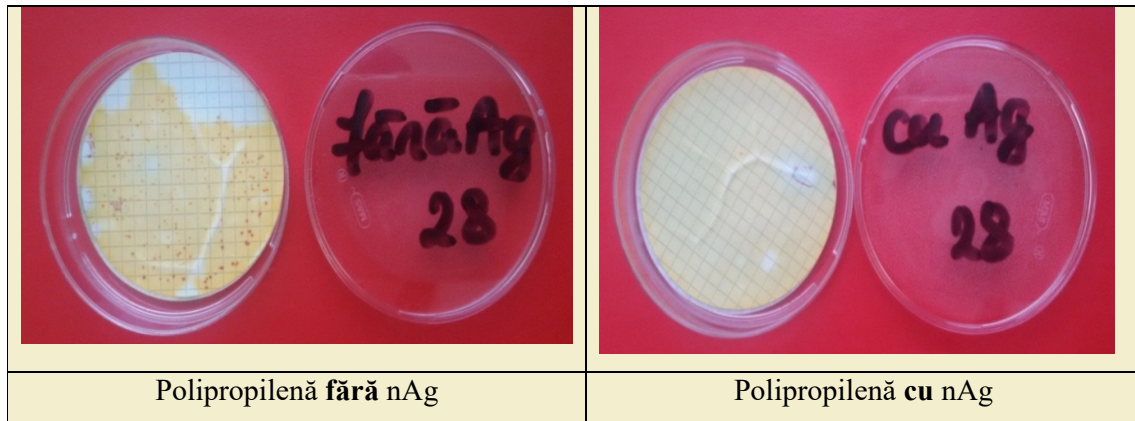
În ultimii ani au fost raportate tot mai multe studii care dovedesc eficiența antimicrobiană a materialelor având ca agent antibacterian ioni de Ag [261-286]. Dinamica cu care se raportează studiile pe materiale antimicrobiene cu Ag este redată în figura 3.35.



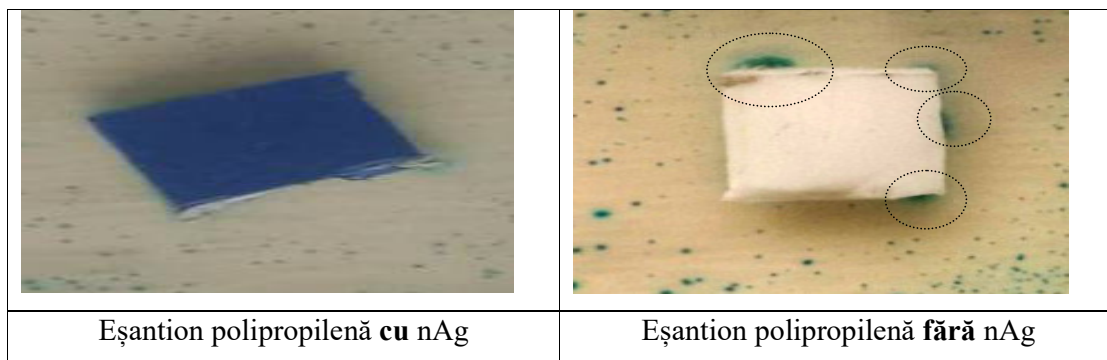
*Fig. 3.35 Dinamica numărului de articole publicate în cadrul  
topicii nanoparticulelor antimicrobiene de Ag [conform [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)]*

Oportunitatea utilizării țevilor din materiale antimicrobiene reprezintă o soluție pentru eliminarea riscului microbiologic la care sunt supuși permanent consumatorii. Pentru verificarea eficacității acestui tip de material la contactul cu apa a fost derulat experimentul comparativ între PP cu nanoparticule de Ag și PP comercială.

După ce eșantioanele de material au stagnat în suspensia bacteriană, pentru proba cu polipropilenă normală s-a obținut un număr de unități formatoare de colonii mai mare de 200, în timp ce pentru proba de polipropilenă cu nanoparticule de Ag s-a obținut doar o unitate colonială, după cum se poate observa în fig. 3.41.



*Fig. 3.41 Aspectul plăcilor pentru polipropilena fără / cu nanoparticule de Ag*



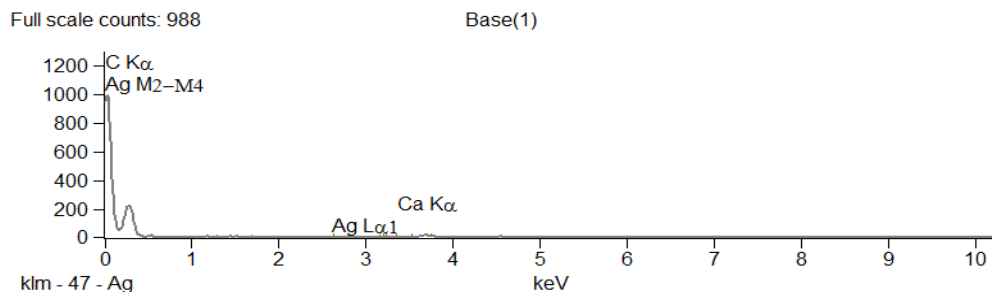
*Fig. 3.46 Rezultate obținute pe mediu TBXG*

Rezultatele obținute anterior stabilesc cu certitudine caracterul antimicrobian al polipropilenei cu nanoparticule de Ag. Mai mult, se poate aprecia că eficiența polipropilenei cu nanoparticule de Ag este remarcabilă, dată fiind concentrația inițială mare a suspensiei bacteriene (590 UFC/100 mL).

#### ❖ Caracterizarea structurală și morfologică a PP cu nanoparticule de Ag

Pentru stabilirea concentrației de agent biocid, polipropilena antimicrobiană a fost analizată prin EDX (fig. 3.48). Datele înregistrate indică o concentrație mică de nAg, după cum se poate observa în tabelul 3.19, ceea ce nu ridică probleme de toxicologie.

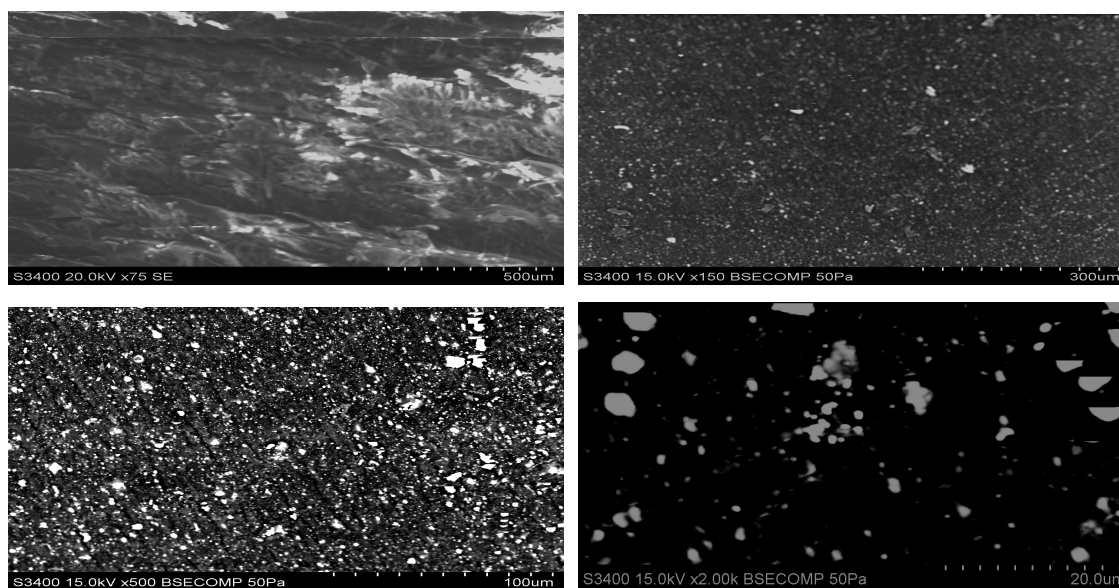
De asemenea, caracterizarea materialului s-a realizat și prin observații morfologice utilizând imagistica SEM (fig.3.49).



**Fig.3.48** Identificarea nAg prin analiza EDX

**Tabelul 3.19** Elementele chimice identificate prin EDX în PP/nAg

<i>Element Line</i>	<i>Net Counts</i>	<i>Weight %</i>	<i>Atom %</i>
<i>C K</i>	1952	90.63	97.32
<i>Ca K</i>	130	7.72	2.48
<i>Ag L</i>	24	1.65	0.20
<i>Total</i>		100.00	100.00



**Fig.3.49** Imagini SEM ale suprafeței interne a țevii de polipropilenă cu nAg la diferite nivele de mărire

Comparând curbele DSC ale polipropilenei fără nanoparticule de argint cu cele ale polipropilenei cu nanoparticule de argint, ariile picurilor pentru PP/nAg sunt mai mari decât ariile picurilor polipropilenei fără nAg, ceea ce indică un grad mai sporit al cristalinității. Aceasta înseamnă că PP/nAg este mai cristalină comparativ cu polipropilena fără nAg. În general, un grad de cristalinitate mai mare determină activitate antimicrobiană mai mică. În cazul PP/nAg datorită eficacității nAg aportul cristalinității se dovedește a fi ne semnificativ.

Se apreciază faptul că PP/nAg deține proprietăți termice îmbunătățite, temperatura de topire a PP/nAg fiind mai mare decât cea a polipropilenei fără nAg. Deși gradul de cristalinitate al PP/nAg este mai mare decât a PP simple, rezultatele microbiologice arată că PP/nAg este clar mai eficientă împotriva microorganismelor. Prin urmare, contribuția cea mai mare o dețin în mod evident nAg, al căror mecanism de acțiune a fost explicat în teză.

În condițiile în care germenii au devenit rezistenți la antibioticele convenționale, utilizarea țevilor din polipropilenă antimicrobiană pentru distribuția apei potabile reprezintă o soluție ideală pentru securitatea microbiologică a apei. Mai mult, prin utilizarea țevilor antimicrobiene se sporește și securitatea chimică a apei prin reducerea sau eliminarea dezinfectanților convenționali pe baza de clor, eficienți în concentrații mult mai mari comparativ cu argintul. Utilizarea țevilor cu nanoparticule de Ag asigură o dezinfecție constantă, proces care nu este asigurat de către clor, datorită fenomenului de legare cu alte elemente chimice, ceea ce duce la scăderea concentrației de clor liber activ.

Un alt beneficiu este reprezentat de eficacitatea antimicrobiană a nAg în concentrații foarte mici, ceea ce înseamnă costuri de fabricație rezonabile și deopotrivă eliminarea riscului de toxicitate pentru consumator.

### **3.6 Influența materialelor rezervoarelor de stocare asupra calității apei potabile**

Acest studiu a fost inițiat deoarece rețelele de distribuție a apei potabile implică pe lângă conducte și rezervoare de stocare. Fără a realiza cercetări și în această arie, prezentul capitol ar fi incomplet. Mai mult, protecția și gestionarea apei reprezintă un domeniu de interes mondial, motiv pentru care se caută permanent soluții pentru îmbunătățirea managementului apei. Astfel, legislația UE privind apa a fost transformată în anul 2000, prin adoptarea Directivei-cadru (DCA 2000/60/EC), care descrie o abordare **globală** în ceea ce privește gestionarea și protecția apei, prin completare cu acorduri internaționale și texte legislative privind cantitatea, calitatea și poluarea apei. De asemenea, DCA promovează utilizarea durabilă a apei și, alături de Directiva 98/83/CE, definește standardele de calitate esențiale pentru apa destinată consumului uman. Totodată directiva definește și impune "principiul unității cantitate-calitate în managementul apei" ca cea mai bună soluție tehnică și economică. Un alt principiu al DCA "principiul solidarității" care invită la implicare toate statele membre, comunitățile locale, utilizatorii, companiile de apă, cercetătorii și chiar ONG-urile.



Plecând de la aceste principii, lucrarea de față contribuie în acest sens și ilustrează vulnerabilitatea apei la stagnarea în rezervoare și încearcă să propună soluții de protecție a calității acesteia.

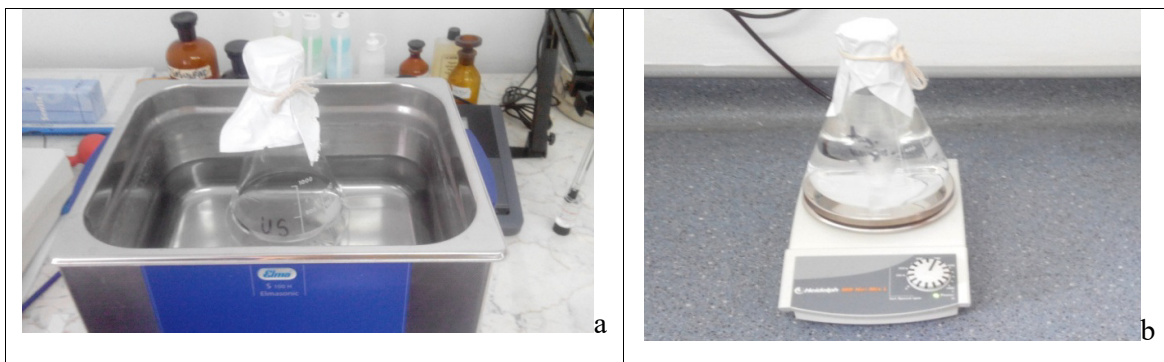
În rezervoarele de stocare a apei potabile din rețeaua de distribuție a localităților, lipsa unui sistem de antrenare a masei de apă favorizează formarea biofilmului, viteza de curgere a apei fiind un factor decisiv în dezvoltarea microbiană [299].

În căutarea unor soluții de eliminare a acestor inconveniente, în ultimul timp, au fost raportate studii care indică faptul că un sistem de ultrasonare reduce activitatea microbiană din apă [300,301].

Plecând de la aceste aspecte, lucrarea de față reprezintă o comparație între cele trei tipuri de stocare (fără sistem de agitare, cu agitare magnetică, cu agitare ultrasonică) din punct de vedere microbiologic. Dat fiind faptul că materialul din care este constituit rezervorul reprezintă un factor important în dezvoltarea biofilmului [302], prezentul studiu s-a realizat utilizând două tipuri de material: sticlă și polietilenă.

Pe lângă evidențierea degradării calității apei potabile din rezervoarele de stocare, lucrarea reprezintă și un bilanț al beneficiilor și dezavantajelor diferitelor moduri de stocare.

La o scară de laborator, au fost simulate trei tipuri de rezervoare (fără agitare, cu sistem mecanic de agitare, cu sistem de ultrasonare). Cele trei vase identice de stocare, au fost sterilizate prin spălare cu alcool etilic 70% și autoclavare la 110°C pentru plastic, respectiv incubare la 180°C pentru sticlă. Recipientele astfel pregătite au fost umplute cu același volum de apă potabilă provenită din rețeaua de distribuție a municipiului Brașov și acoperite cu hârtie sterilă. Un recipient a fost supus agitării cu ajutorul unui agitator magnetic Heidolph MR Hei-Mix L, un alt recipient a fost supus ultrasonării cu ajutorul unei băi de ultrasunete Elmasonic S 100 H (fig. 3.52), iar un al treilea recipient nu a fost supus niciunui mod de agitare. Timp de două săptămâni agitarea s-a produs la un interval de 2h timp de 20 de minute. Zilnic au fost prelevate probe din cele trei rezervoare în vederea monitorizării calității apei.



**Fig. 3.52** Tehnicile de antrenare a masei de apă: a) ultrasonare; b) agitare magnetică

Acest studiu demonstrează faptul că materialul din care sunt constituite vasele de stocare a apei destinate consumului uman influențează calitatea acesteia.

Se concluzionează că rezervoarele de stocare de pe traseul rețelelor de distribuție reprezintă puncte critice care pot contamina întreaga infrastructură. Astfel datorită procesului de stocare se impune o rechlorinare atunci când se reintroduce apa în rețea. În plus, un plan de igienizare a pereților rezervoarelor este obligatoriu.

Sticla s-a dovedit a fi materialul optim pentru recipientele de apă deoarece defavorizează dezvoltarea microbiană. Stocarea apei potabile în vase de polietilenă este un factor de risc din punct de vedere al dezvoltării bacteriene (atât pentru bacteriile lactozo-pozitive, bacteriile coliforme, precum și pentru numărul total de germeni atât la 22 °C cât și la 37 °C).

S-a dovedit, de asemenea, că atât agitarea mecanică, cât și cea ultrasonică elimină formarea biofilmului pe pereții vaselor de stocare, indiferent de materialul din care sunt realizate.

S-a constatat că formarea biofilmului are loc într-un timp destul de scurt și că procesul de formare al biofilmului se produce mai ușor în lipsa unui sistem de agitare. Procesul este inițiat destul de repede de către bacterii, ele având o capacitate foarte mare de sinteză și multiplicare, înmulțindu-se asexuat prin diviziune directă, într-un ritm deosebit de alert.

Creșterea bacteriilor este procesul biologic prin care ele își măresc volumul datorită sintetizării de noi produși și acumulării apei. Creșterea este dependentă de raportul suprafață/volum. Creșterea este asigurată atât timp cât raportul este în favoarea suprafeței.

După această fază, intervine multiplicarea bacteriilor. Fenomenul se produce când valoarea raportului se inversează în favoarea volumului, creșterea încetează și apare înmulțirea. Timpul care se scurge de la o diviziune celulară la alta este cunoscut sub denumirea de *timp de generație*. Multiplicarea este echivalentă cu creșterea numărului de germeni.

Bacteriile multiplicare atașate de suprafața materialului formează un biofilm foarte greu de îndepărtat și care permite celulelor microbiene să supraviețuiască în condiții foarte dificile oferindu-le protecție. Bacteria poate exista în două forme distincte de viață: stilul planctonic, anume liberă (nu atașată de suprafața materialului) și stilul static (formând comunități la suprafața materialului).

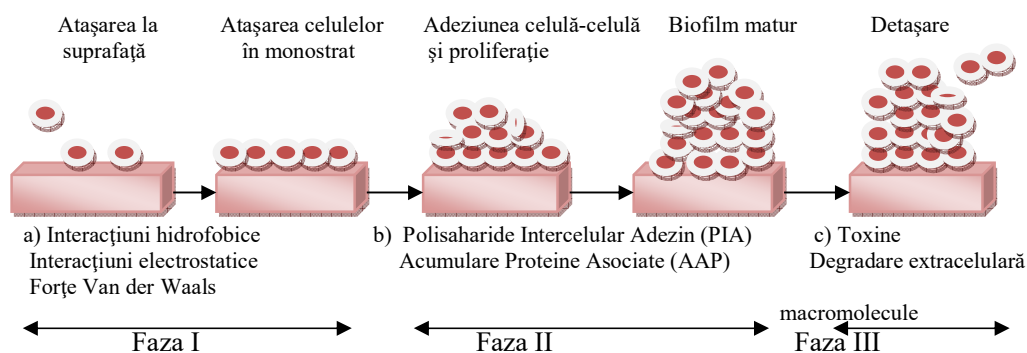
Biofilmul este ușor de definit ca o structură comunitară complexă de una sau mai multe specii de microorganisme. Spre deosebire de bacteria planctonică, liber-plutitoare, bacteriile biofilmului sunt de până la 1000 de ori mai rezistente în fața antibioticelor.

Adeziunea bacteriană la suprafața materialelor se realizează în două faze:

a) faza inițială de interacțiune fizico-chimică determinată de forțe fizice cum este mișcarea browniană, forțele de atracție Van der Waals, forțele gravitaționale, încărcarea electrostatică a suprafeței și interacțiunile hidrofobe, urmată de

b) faza moleculară și celulară.

După maturarea biofilmului intervine o a treia fază c) când începe detașarea celulelor de biofilm așa cum se prezintă în fig. 3.59. [302]



**Fig. 3.59** Modul de formare al biofilmului (schematizare proprie adaptată după [302])

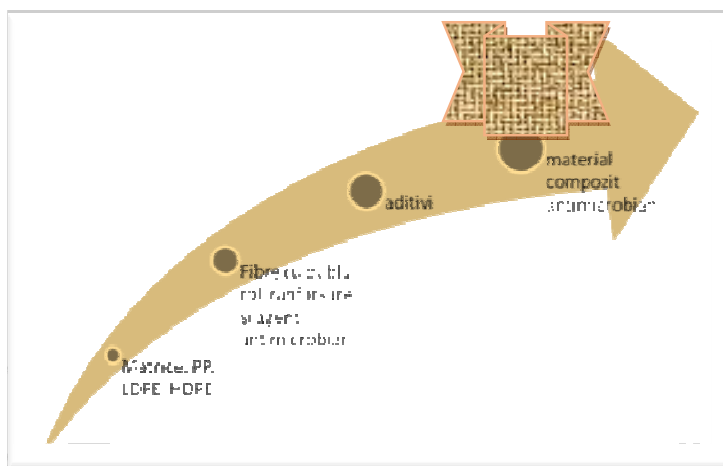
Agitarea ultrasonică s-a dovedit total **ineficientă** pentru conservarea apei, în vasele de polietilenă înregistrându-se cea mai intensă activitate bacteriană. Acest lucru poate fi explicat atât prin consumul mai rapid de clor liber din apa stocată în vase de polietilenă, datorită posibilelor reacții dintre materialul organic și clor, cât și prin creșterea temperaturii apei în timpul tratamentului ultrasonic, ajungând până la 38°C, condiții care favorizează dezvoltarea microorganismelor.

# 4

## MATERIALE COMPOZITE ANTIMICROBIENE PE BAZĂ DE POLIOLEFINE VIRGINE ȘI FIBRE CELULOZICE

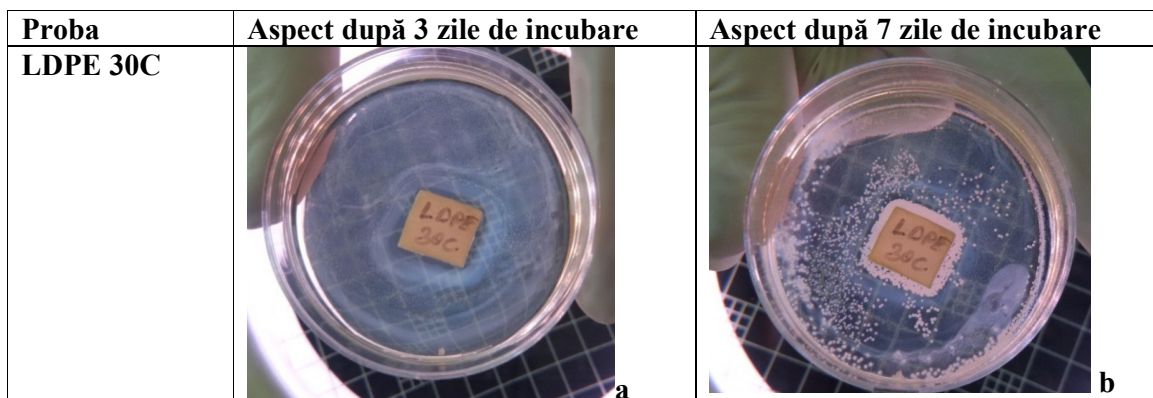
---

Pentru realizarea *compozitelor antimicrobiene pe bază de poliolefine virgine*, s-au folosit ca matrici PP, LDPE și HDPE, iar ca agenți antimicrobieni fibre celulozice cu potențial antimicrobian (fibre celulozice modificate cu chitină/ fibre de banan/ fibre de banan mercerizate) în concentrații diferite cuprinse în intervalul 2-30% și aditivi în amestec (Figura 4.5):



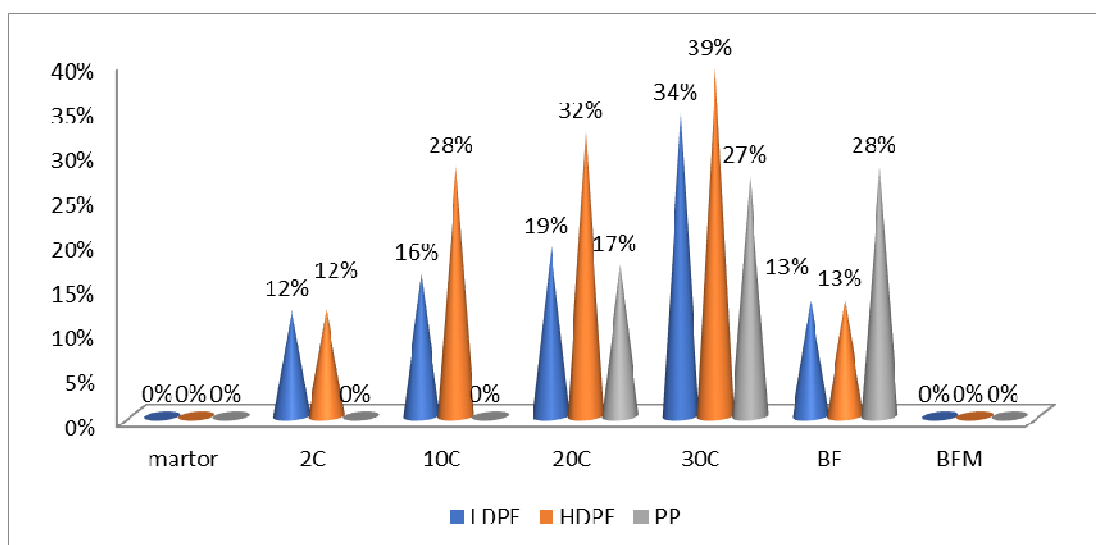
*Fig. 4.5 Schema de obținere a materialelor compozite antimicrobiene (original)*

Rezistența microbiologică a variantelor cu 30% fibre de chitină se menține și după trei zile de la incubare, așa cum se poate observa în figura 4.30a unde haloul este evident și după acest interval de timp foarte lung. Pentru a se vedea pentru cât timp se menține caracterul antimicrobian, proba a fost menținută în incubator și hidratată o dată pe zi. Se observă că după o săptămână efectul antimicrobian dispare, iar coloniile se dezvoltă și în jurul probei, mai intens decât în restul plăcii Petri. Aceasta înseamnă că celulele bacteriene au epuizat resursele nutritive oferite de mediu și s-au dezvoltat doar în zonele în care aceste resurse nu au fost consumate, anume cu precădere în vechile zone de inhibiție (fig.4.30b).



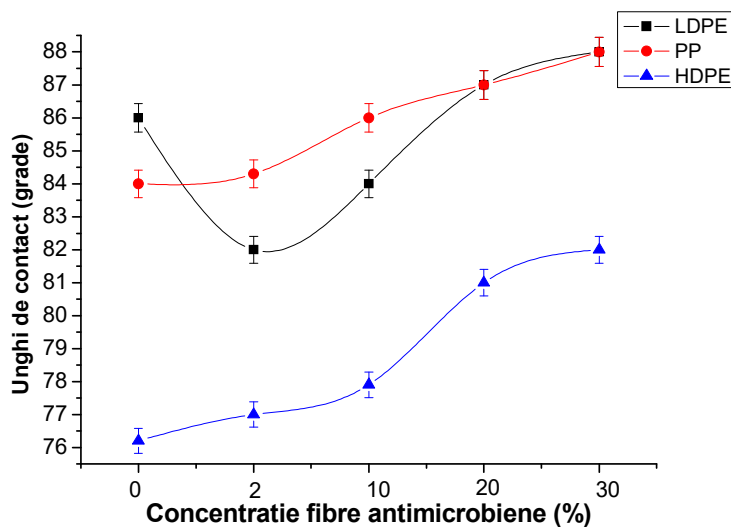
**Fig. 4.30** Aspectul LDPE 30C după 3 zile de incubare, respectiv 7 zile de incubare

Comparând rezultatele obținute pe cele trei serii de compozite se observă că cele mai eficiente variante sunt cele la care s-a utilizat ca matrice poliolefinică HDPE (fig. 4.24). Ordinea eficienței antimicrobiene funcție de matricea utilizată este următoarea: HDPE > LDPE > PP.



**Fig. 4.24** Gradul de inhibare al creșterii bacteriene pentru cele trei serii de compozite cu matrice: HDPE, LDPE și PP prin metoda difuziei prin agar

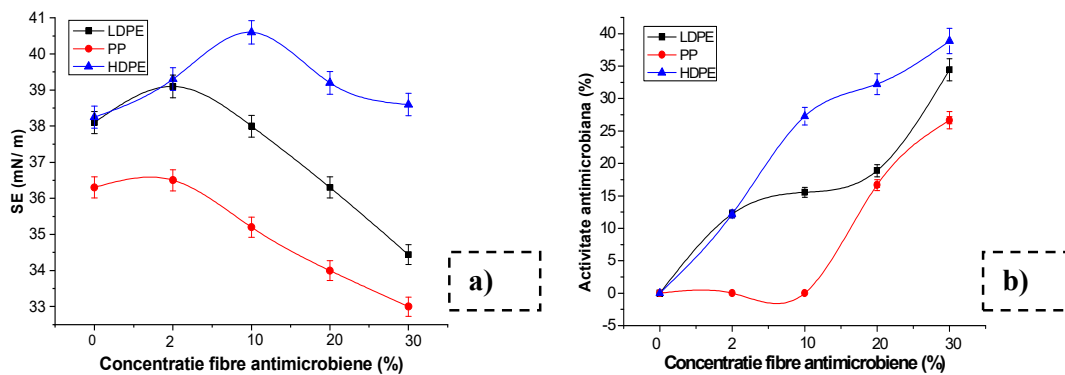
Metoda unghiului de contact utilizată pentru determinarea capacității de udare a sistemelor polimerice, a oferit indicii importante în ceea ce privește comportamentul antimicrobian. Analizând rezultatele obținute (figura 4.36) se constată că pentru toate matricile valorile unghiului de contact sunt sub 90°. Aceasta înseamnă că matricile prezintă un grad de hidrofilie.



**Fig.4.36** Variația unghiului de contact funcție de matricea utilizată și de concentrația de fibre

Din figura 4.36 se poate observa că probele cu matrice de PP sunt cele mai hidrofobe și că hidrofobia crește cu creșterea concentrației de fibre antimicrobiene.

În figura 4.38a sunt evidențiate variațiile energiei de suprafață (SE) funcție de concentrația de fibre antimicrobiene introduse în matricea poliolefinică alături de activitatea antimicrobiană înregistrată (fig. 4.38b).

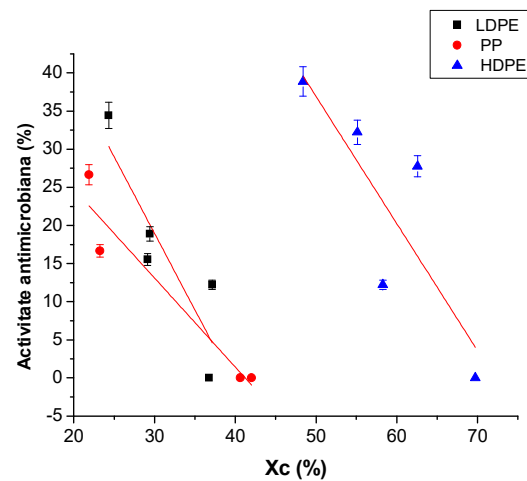


**Fig.4.38** Variația energiei de suprafață a materialelor compozite PO virgine/fibre antimicrobiene alături de activitatea lor antimicrobiană

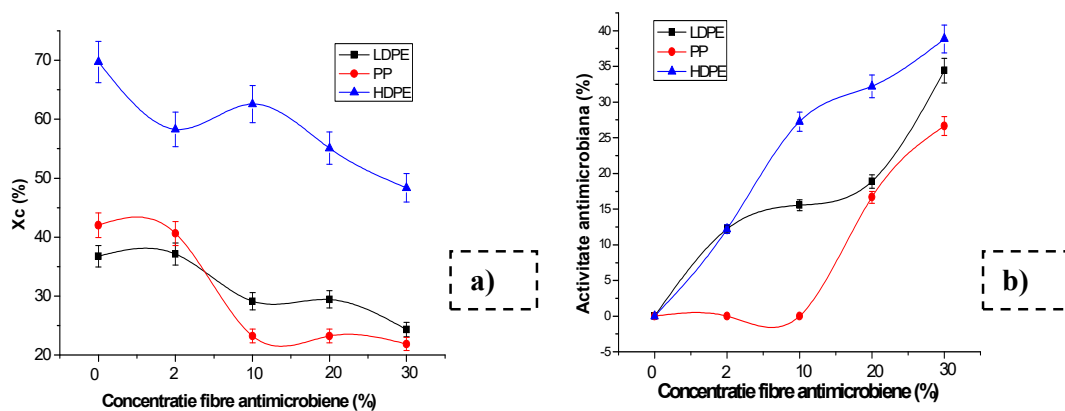
Din studiul variației energiei de suprafață (SE) a probelor funcție de conținutul de fibre se observă că o concentrație mai mare de fibre conduce la scăderea energiei de suprafață, adică crește hidrofobia compozitelor, în bună concordanță cu indicațiile oferite de determinarea unghiului de contact.

Observându-se că activitatea antimicrobiană crește odată cu creșterea concentrației de fibre antimicrobiene s-a verificat și rolul pe care îl are introducerea acestora asupra cristalinității matricei.

Astfel din figura 4.41 se desprinde că pentru toate tipurile de compozite studiate, creșterea cristalinității determină scăderea caracterului antimicrobian. Panta de variație este similară pentru compozitele pe bază de HDPE și LDPE, care au caracter antimicrobian asemănător dar diferită față de cea a compozitelor pe bază de PP, care au valoarea cea mai mică și caracterul antimicrobian cel mai scăzut.

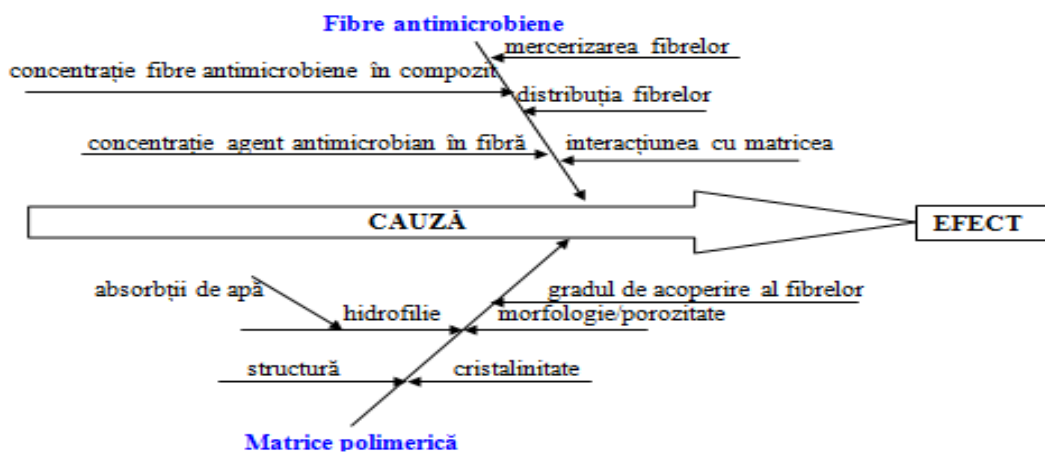


**Fig.4.41** Variația activității antimicrobiene funcție de cristalinitatea compozitelor POv / fibre



**Fig.4.42** Variația cristalinității materialelor compozite PO virgine/fibre antimicrobiene (a) alături de activitatea lor antimicrobiană (b)

Caracterul antimicrobian al compozitelor este o consecință a mai multor factori de influență cu aport contributiv diferit, însă cu efect cumulativ. S-a concluzionat că factorii decisivi care au o contribuție semnificativă în manifestarea caracterului antimicrobian al compozitelor pe bază de poliolefine virgine/fibre celulozice sunt cei marcați cu albastru în diagrama Ishikawa, cunoscută și sub denumirea de os de pește [991].



*Fig. 4.53 Diagrama Ishikawa pentru identificarea surselor care contribuie la efectul antimicrobian al polimerilor (reprezentare originală)*

## 5

### POTENȚIALUL ANTIMICROBIAN AL MATERIALELOR RECICLATE DIN DEȘEURI POLIMERICE

Folosirea pe scară largă a materialelor plastice a condus în ultimul timp la o acumulare uriașă de deșeuri polimerice, aspect ce reprezintă una dintre principalele probleme actuale de mediu, cunoscută fiind non-biodegradabilitatea acestora. Actualmente ecologii trag semnale de alarmă asupra problemelor majore de mediu create de deșeurile plastice care au poluat solul, apa și chiar atmosfera din cauza degradării lor necontrolate, ce duce la emisii de compuși toxici. Un alt aspect care trebuie luat în considerare este materia primă utilizată la obținerea acestora, petrolul fiind o resursă epuizabilă.

În aceste condiții reciclarea se impune ca o necesitate. La nivel mondial se caută și se implementează continuu strategii de gestionare a deșeurilor de acest tip.



Datorită creșterii exponențiale a populației, scăderii ofertei de petrol și datorită problemelor de mediu, dezvoltarea și acceptarea de produse din plastic reciclat reprezintă concepte strategice prioritare la nivel mondial.

Materialele compozite cu matrice polimerică provenită din deșeuri se folosesc în general în domenii similare de aplicații cu cele ale poliolefinelor virgine, cu specificația că acestea nu se folosesc în aplicații ce au contact direct cu alimentele sau medicamentele, din considerente legate de statutul lor de deșeu, de impur, de insalubru.

Date fiind aspectele legate de mediu, costurile de producție și limitările legate de resursa primară, scopul acestui studiu constă în a afla dacă din deșeuri polimerice se pot obține materiale sigure din punct de vedere microbiologic, pentru a extinde domeniul lor actual de utilizare.

Deșeurile menajere utilizate în acest studiu provin din municipiul Brașov și au fost colectate în septembrie 2010, de către URBAN S.A. în cadrul proiectului european de tip FP7 – W2PLASTICS. Aceste materiale fac parte din categoria Deșeurilor Solide Plastice Menajere (Municipal Solid Wastes Plastics - MSWP) și reprezintă o notabilă resursă de materiale plastice ce pot fi reutilizate. Datorită varietății mari de deșeuri plastice colectate din municipiul Brașov, s-a impus ca o necesitate separarea lor pe tipuri de materiale, pentru a le crește valoarea.

Inițial, ca și în cazul compozitelor POv, pentru conturarea unei imagini de ansamblu asupra potențialului antimicrobian al probelor cu matrice reciclată, s-a executat o analiză calitativă prin testul SwabCheck. Astfel, de pe suprafața materialelor de analizat s-au prelevat probe cu ajutorul bețișorului de celuloză steril. Ulterior, probele au fost incubate pentru 24h la temperatura de 37°C.

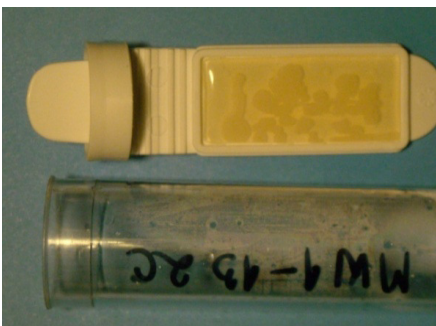
Prin această metodă de testare toate probele au indicat un înalt nivel de sanitație (lipsa virajului și păstrarea culorii roșu intens), chiar dacă aceste materiale provin din reciclarea deșeurilor, în comparație cu martorul, o probă din cavitatea bucală (care a virat la culoarea galben), după cum se poate observa în figura 5.11.



**Fig.5.11** Rezultate obținute prin metoda SwabCheck pentru materialele cu matrice provenită din reciclarea deșeurilor plastice

Având în vedere că materialele de analizat nu au fost dezinfectate anterior, ci au fost încercate din punct de vedere microbiologic direct, fără niciun fel de pregătire preliminară, rezultatele sunt excelente și motivează cercetările în domeniu.

Nivelul ridicat al gradului de sanitație al suprafețelor materialelor cu matrice poliolefinică de tip deșeu a fost indicat și la încercarea prin metoda cantitativă cu plăcile de contact, unde aproape toate materialele analizate au indicat 0 UFC/ cm<sup>2</sup>, atât pentru numărul total de germeni patogeni, cât și pentru numărul de enterococi. S-a înregistrat o singură excepție, anume în cazul probei W1-13 cu 2% fibre modificate cu chitină, după cum se poate observa în figura 5.12. Aceasta înseamnă că proba de material a fost contaminată în timpul manevrării. Din această observație rezultă fie că o concentrație de 2% fibre antimicrobiene nu asigură protecție microbiologică compozitului, fie contactul microorganismelor cu materialul a fost prea scurt, astfel încât integritatea celulelor microbiene a rămas neafectată. Celulele bacteriene au fost preluate pe placa de contact după un timp scurt cu materialul și au fost preluate pe un mediu propice lor, ceea ce a permis dezvoltarea acestora. Se concluzionează astfel că materialele antimicrobiene au nevoie de un timp mai lung de acțiune, necesar afectării diverselor organite celulare, cunoscută fiind capacitatea celulelor bacteriene de a-și reface peretele celular afectat. Prin urmare, chiar dacă materialul antimicrobian a afectat într-o anumită măsură peretele celular, dar organitele interne au rămas în stare de integritate, este foarte posibil ca celula microbiană să se refacă pe mediul propice dezvoltării.

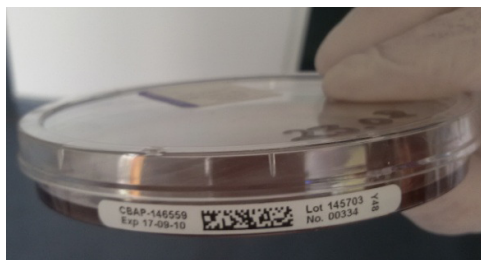


*Fig.5.12 Aspectul plăcii de contact aferente fracției W 1-13 cu 2% fibre chitină după incubare*

Toate examinările preliminare descrise anterior indică potențialul antimicrobian al POw. Prin urmare, în continuare au fost executate analize ce au ca scop cuantificarea activității antimicrobiene a fiecărei varinate polimerice în parte.

Astfel, într-o primă fază, pentru cuantificarea activității antimicrobiene a variantelor POw s-a efectuat testarea prin metoda difuziei prin agar, cea mai sensibilă metodă în scopul evidențierii caracterului antimicrobian al materialelor polimerice. Pentru aceasta s-a cultivat pe un mediu

sânge – agar (Columbia) *E. Coli* – cultură pură certificată calitativă (fig. 5.29) identificabilă prin sistem radio internațional cu ajutorul codului de bare unic. Sistemul radio pune la dispoziție toate datele de identificare necesare (lot, termen de valabilitate, tip tulpină, codul de produs) instantaneu și în orice moment se dorește o verificare.



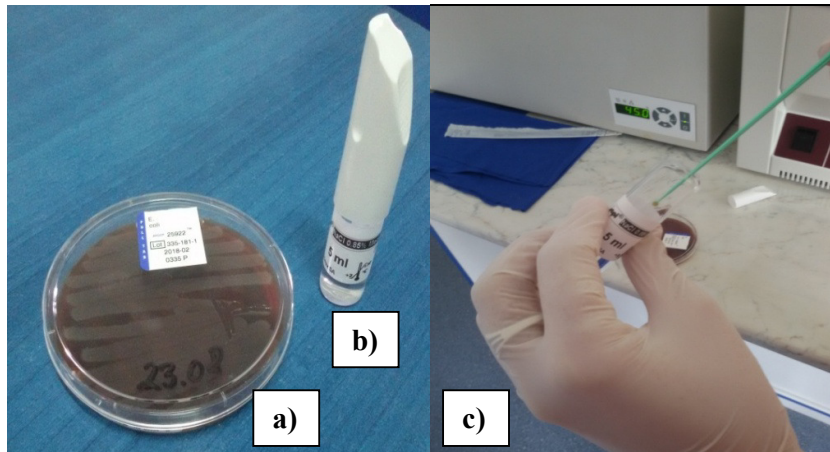
**Fig.5.29** Mediul sânge Columbia utilizat pentru dezvoltarea tulpinii certificate de *E. coli* identificabilă prin codul de bare internațional

Pentru a constitui o suspensie bacteriană din celulele dezvoltate pe mediul agar-sânge (fig. 5.30a) s-au utilizat 5 ml ser fiziologic microbiologic pur, gata preparat, special destinat preparării suspensiilor bacteriene sub formă de fiolă din sticlă (fig. 5.30b). Din cultura de *E. coli* inoculată pe mediul cu sânge au fost preluate celule cu ajutorul unei anse sterile de unică folosință, care au fost transferate în fiola ce conține serul fiziologic steril (fig. 5.30c). S-a constituit astfel o suspensie bacteriană de *E. coli* de concentrație mare, vizibilă chiar și cu ochiul liber (fig. 5.31a). Soluția de clorură de sodiu, datorită celulelor de *E. coli* aflate în suspensie, a devenit turbidă în comparație cu o fiolă martor nouă nedesfăcută lipsită de celule *E. Coli* (fig. 5.31b). Pentru a se stabili ce concentrație are suspensia de *E. coli* astfel constituită s-a utilizat un densitometru optic de tip DEN-1 (fig. 5.31c). S-a obținut astfel o suspensie bacteriană de lucru *E. coli* de concentrație echivalentă cu 2,4 unități McFarland.

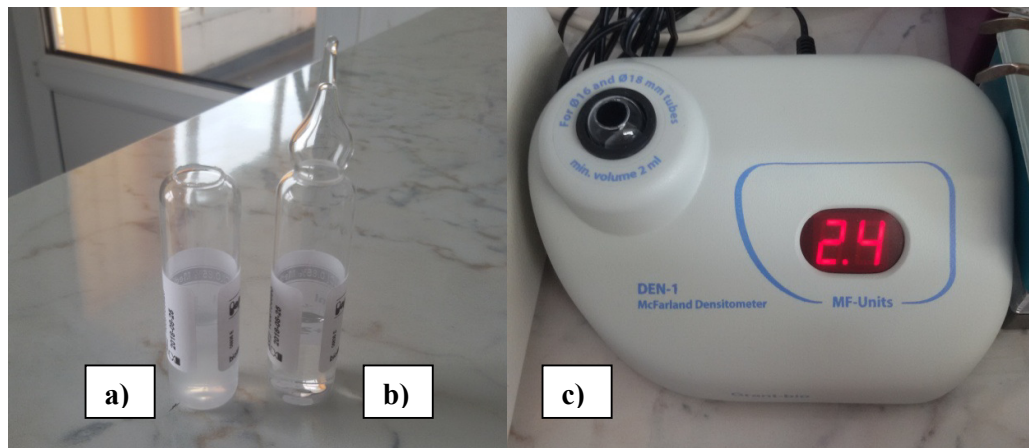
Suspensia bacteriană de concentrație bacteriană echivalentă cu 2,4 unități McFarland a fost transvazată peste 200 mL mediu agar proaspăt preparat. Pentru o mai bună vizibilitate asupra aspectului eșantioanelor de analizat și asupra zonei de inhibiție s-a adăugat și soluție TTC (clorură de trifenil-tetrazoliu) de la Sigma-Aldrich cu rolul de a colora coloniile bacteriene pentru o mai bună vizualizare a coloniilor bacteriene (fig. 5.32).

În acest mod cuantificarea activității antimicrobiene va fi mult mai precisă prin eliminarea eventualelor erori de rezoluție. În roz vor fi colorate numai bacteriile, mediul rămânând transparent. Astfel zona de inhibiție este mult mai ușor de măsurat, pe când în cazul agarului simplu este necesară utilizarea unei lupe pentru preluarea de imagini fotografice (probele au fost inițial testate și fără utilizarea TTC, diferența de rezoluție fiind substanțial îmbunătățită). Un

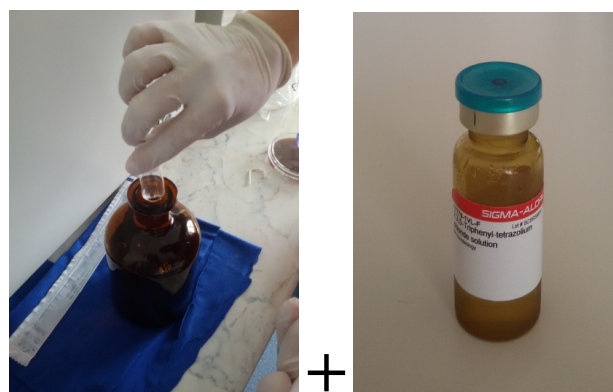
exemplu în acest sens sunt imaginile din figura (fig. 5.33), unde se poate observa îmbunătățirea rezoluției, utilizarea lupei nefiind necesară și nici utilizarea sistemului de iluminat al unui numărător de colonii.



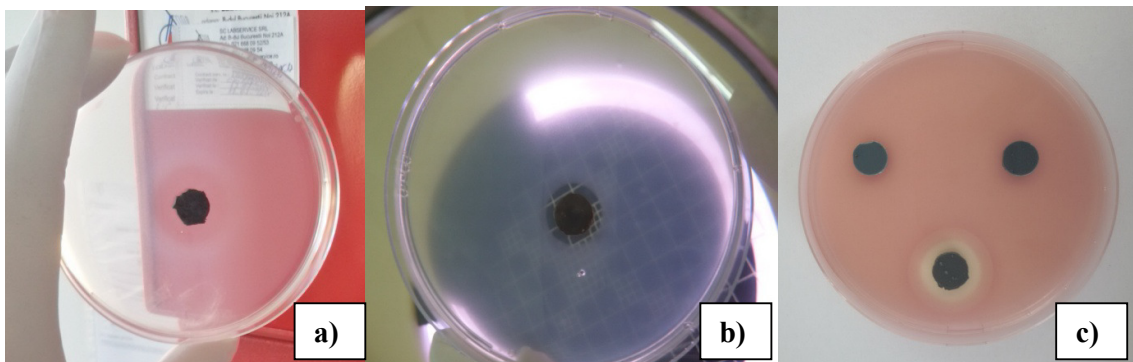
**Fig.5.30** Tehnica de obținere a suspensiei de lucru de *E. coli*



**Fig.5.31** Tehnica de determinare a concentrației suspensiei bacteriene *E. coli* de lucru: suspensie bacteriană turbidă (a); probă martor (b); densitometru optic McFarland DEN-1(c)

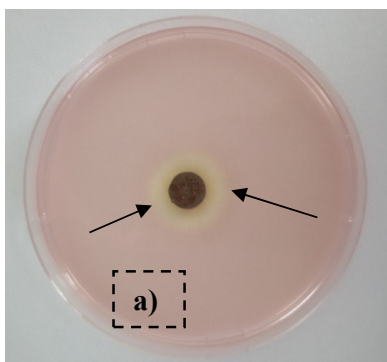


**Fig. 5.32** Modul de preparare al mediului cromatic însămânțat cu *E. coli*



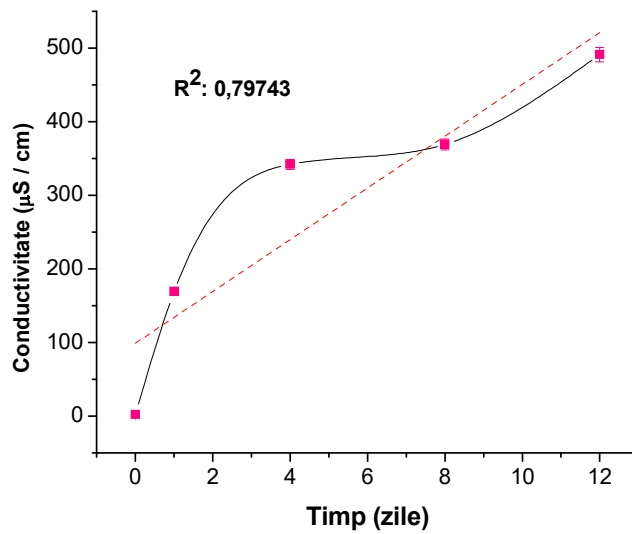
**Fig. 5.33** Aspectul eșantioanelor plasate pe: mediu agar fără TTC (a)-imagine preluată sub acțiunea razelor solare; (b) mediu agar fără TTC- imagine preluată sub lupă și cu ajutorul sistemului de iluminat al numărătorului de colonii; (c) mediu cromogen cu TTC-imagine preluată fără lupă și fără sistem de iluminat

S-a mai observat că la plasarea eșantioanelor de compozit pe mediul încă lichid se produce o colorație maro, ceea ce indică difuzia unor compuși din material prin mediul însămânțat, cu precădere în cazul fracției W7-13, ceea ce arată încă o dată în plus că la temperatură crescută și într-un mediu lichid compuși din material sunt eliberați în mediul de difuzie (fig. 5.36a).

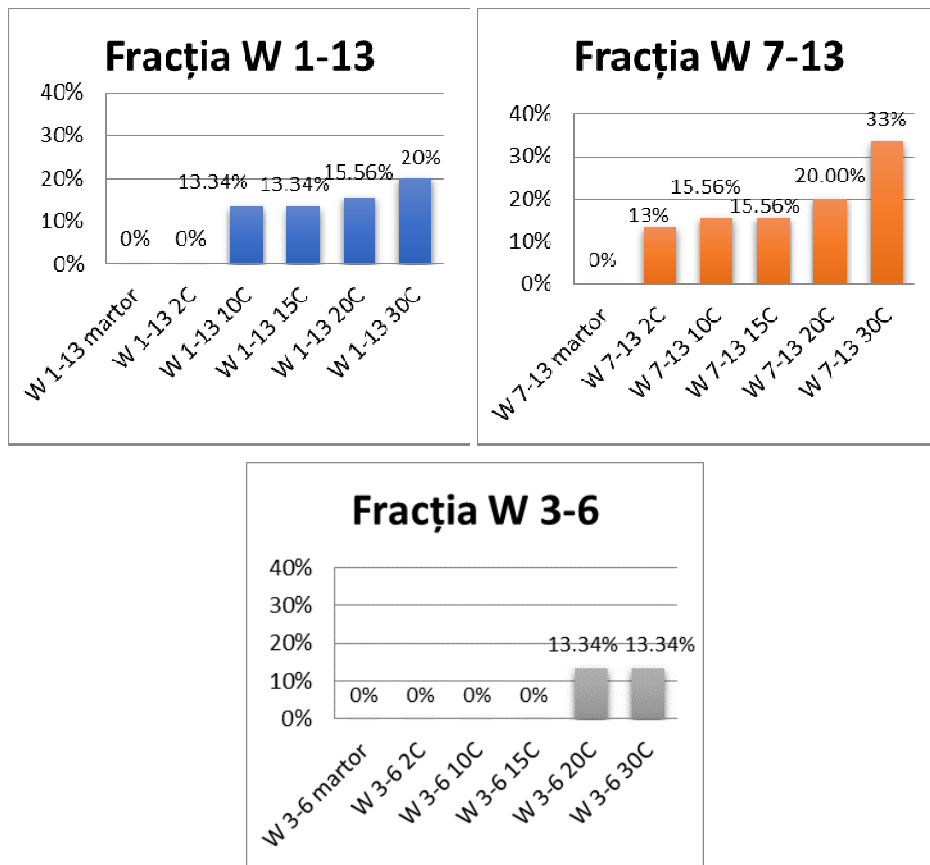


**Fig. 5.36** Evidențierea eliberării de compuși din materialul compozit în mediul nutritiv în cazul fracțiilor W3-7 (a)

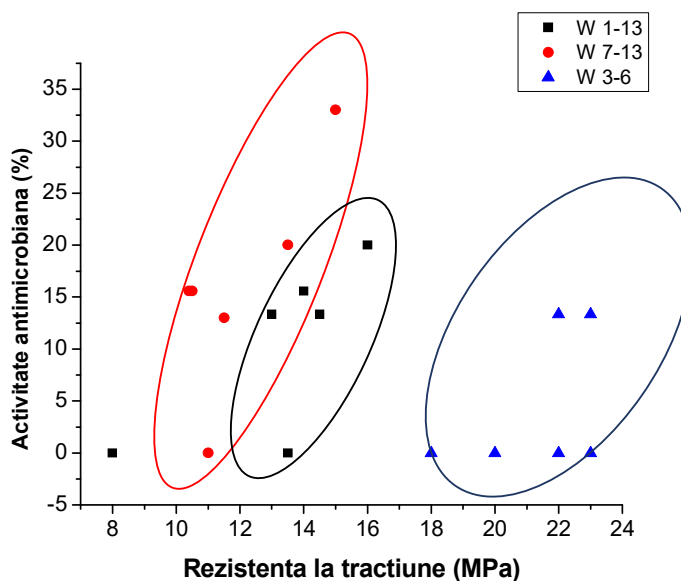
Datorită observării fenomenului de difuzie de componente din material în mediul exterior s-a recurs la monitorizarea conductivității apei în care a fost imersată o probă de W3-7 30C pe o perioadă de 12 zile. Pe baza acestor date experimentale se poate afirma că procesul de difuzie este foarte accentuat, ceea ce explică activitatea antimicrobiană mai bună a compozitelor aferente seriei W 3-7. Evoluția spectaculoasă a conductivității este vizibilă în graficul din figura 5.37, de unde se observă că conductivitatea apei de imersie variază aproximativ liniar în intervalul de timp în care s-a realizat monitorizarea, panta de creștere fiind apreciabilă (35.14), iar coeficientul de corelație fiind de 0.8.



**Fig. 5.37** Variația în timp a conductivității electrice a apei în care a fost imersată proba W3-7 30C pe o perioadă de 12 zile

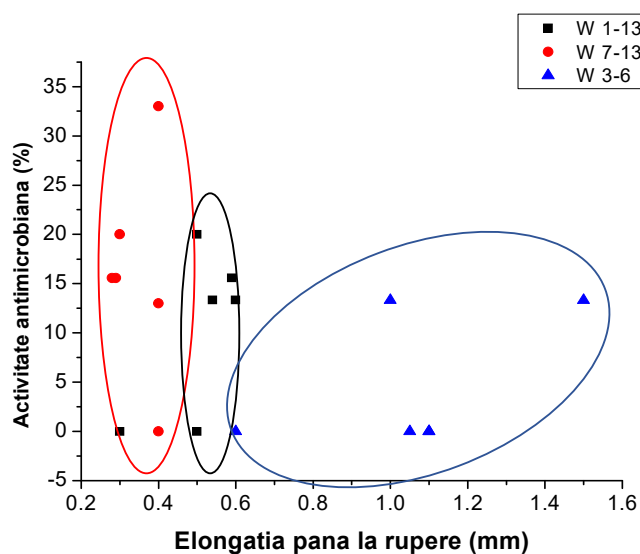


**Fig. 5.42** Activitatea antimicrobiană a compozitelor pe fracții funcție de concentrația de fibre Chitcel



**Fig. 5.58** Activitatea antimicrobiană a compozitelor pe bază de deșeuri polimerice funcție de rezistența la tracțiune

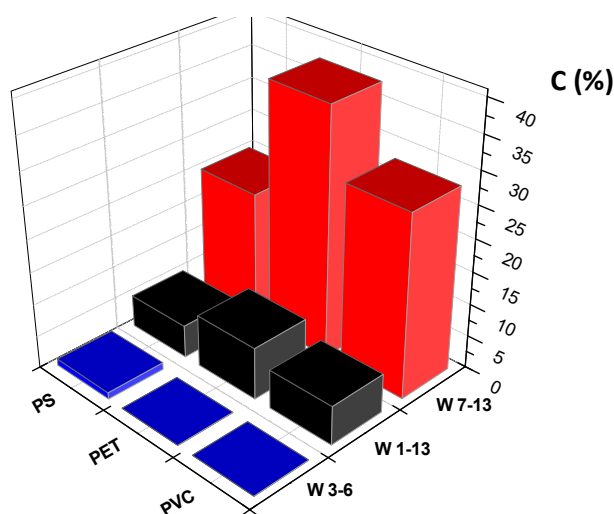
Din figura 5.57 se observă în mod clar că variantele cu o rezistență la tracțiune mai mare au o activitate antimicrobiană mai redusă. Și prin acest mod de abordare analitică reiese importanța amestecului polimeric utilizat la constituirea matricii. Corelația proprietăților mecanice cu rezistența microbiologică a compozitelor obținute prin reciclarea deșeurilor plastice se evidențiază și prin dependența activității lor antimicrobiene de elongația până la rupere (fig. 5.59).



**Fig. 5.59** Elongația până la rupere a compozitelor cu matrice reciclată funcție de activitatea lor antimicrobiană

Se observă că și prin această analiză se respectă aceeași ordonare a seriilor analizate, ceea ce întărește încă o dată în plus concluzia că amestecul polimeric utilizat la obținerea matricii compozitelor joacă un rol important în comportamentul antimicrobian al compozitului final.

Pe lângă gradul de compatibilitate al componentelor polimerice din amestec, un alt factor de influență deosebit de important, cu aport semnificativ la activitatea antimicrobiană a compozitelor finale, este reprezentat de natura polimerilor care intră în constituția matricii, dar și procentele în care aceștia se regăsesc. S-a observat că prezența într-un procent mai mare a PVC-ului, PS-ului și a PET-ului determină o activitate antimicrobiană mai bună.



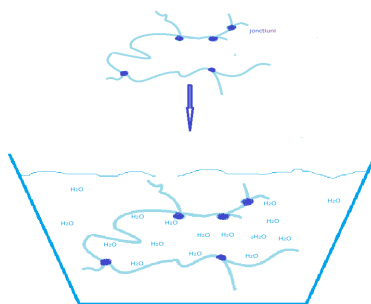
*Fig. 5.60 Conținutul procentual de PVC, PET și PS al fracțiilor polimerice utilizate ca matrice*

## 6

### MATERIALE HIDROGELICE CU CARACTER ANTIMICROBIAN

Hidrogelurile sunt rețele polimerice tridimensionale, insolubile, cu capacitate mare de absorbție a apei, ele fiind obținute prin reticulare. Caracteristica de reținere a apei se datorează prezenței grupărilor hidrofile ( -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>, -CONH<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H), care stabilesc legături de hidrogen cu apa. Reticularea este procesul prin care se stabilesc conexiunile dintre lanțuri. Punctele în care se realizează reticularea se mai numesc și joncțiuni. Reticulările pot fi de tipul intra- sau intercatenare. Datorită lor, este posibilă umflarea în apă a structurii polimerice tridimensionale fără dizolvare (fig. 6.1)

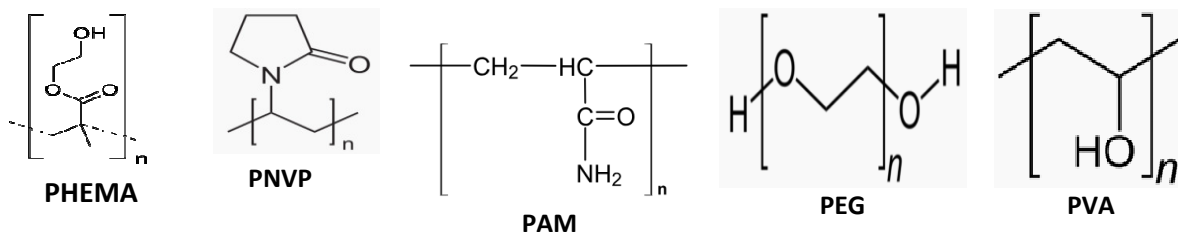




**Fig.6.1** Gonflarea hidrogelurilor la imersarea în apă (original)

Funcție de metoda de sinteză, hidrogelurile se împart în:

► **hidrogeluri homopolimerice**, care conțin o singură specie monomerică. Procesul de sinteză se bazează pe încatenare. Această clasă de hidrogeluri este cel mai des utilizată în realizarea dispozitivelor de eliberare controlată [441]. Cele mai relevante exemple de hidrogeluri aparținând acestei clase sunt hidrogelurile pe bază de poli (metacrilat de 2-hidroxietil) (HEMA) [442], poli (N-vinil-2-pirolidona) (PNVP) [443], poliacrilamida (PAM) [444], polietilenglicolul (PEG) [445] și poli (alcoolul vinilic) (PVA) [446].



**Fig.6.3** Exemple de hidrogeluri homopolimerice

► **hidrogeluri copolimerice**, care conțin două sau mai multe specii monomere încatenate, cu minim o componentă hidrofilă și reticulabilă, aranjate într-o configurație aleatoare, bloc sau alternantă de-a lungul lanțului polimeric. În general, aceste structuri sunt reticulate ionic sau covalent și nu sunt solubile în apă. Exemple de astfel de hidrogeluri pot fi poli(NVP-co-HEMA) și poli(HEMA-co-MAA);

► **hidrogeluri semi-interpenetrate (SIPN)**, la care reticulează o singură componentă polimerică, în timp ce cealaltă componentă este dispusă într-o structură de tip "snake-cage";

► **hidrogeluri interpenetrante (IPN)**, care conțin două componente polimerice reticulate individual (naturale sau sintetice) (fig. 6.4)



**Fig.6.4** Structura unui hidrogel de tip IPN

IPN se pot sintetiza fie prin polimerizare simultană, fie prin polimerizare secvențială [69]. Într-un IPN nu există legături chimice între cele două componente polimerice. Astfel, compatibilitatea componentelor polimerice este crescută, iar proprietățile mecanice ale hidrogelului sunt mult îmbunătățite. De exemplu, se pot obține rețele interpenetrante între un polimer sensibil la temperatură și un polimer sensibil la pH [447-449], hidrogelul IPN rezultat fiind astfel sensibil atât la pH, cât și la temperatură. Exemple de polimeri care generează IPN pot fi chitosanul și derivatele sale, PVA-ul, polietilenoxid-ul, poli(N-isopropil-acrilamidă) și PEG [450,451].

### **6.1 Materiale criogelice pe bază de PVA și lichide ionice**

Ca și în celelalte capitole ale prezentei teze, scopul acestui studiu constă în propunerea unei noi game de materiale cu proprietăți antimicrobiene, mai prietenoase cu mediul înconjurător și fără efecte negative asupra sănătății umane.

Nu demult, ca urmare a problemelor ridicate de produsele și de procesele chimice actuale, s-a introdus conceptul de "chimie verde" [457]. Acest concept, cunoscut și sub denumirea de chimie durabilă propune soluții științifice inovatoare pentru reducerea sau chiar eliminarea utilizării de substanțe chimice periculoase cu impact negativ asupra mediului și asupra sănătății umane sau animale.

După cum se știe, în majoritatea proceselor chimice, se utilizează solvenți. Cel mai cunoscut și mai des utilizat solvent este apa. Din perspectiva protecției mediului înconjurător, dar și în ceea ce privește costurile, acesta reprezintă un solvent excelent, la îndemâna tuturor. Însă, prezintă și anumite inconveniente: grad de volatilitate relativ scăzut și nu se pretează întotdeauna actualelor

tehnologii chimice. Din acest motiv, diverse tehnologii chimice utilizează compuși organici volatili, denumiți în continuare COV. Aceștia sunt, însă, mult mai scumpi și cu un grad crescut de toxicitate. Sub acțiunea radiațiilor UV și a oxizilor de azot din atmosferă, COV se transformă în specii chimice active cu caracter carcinogenic. Datorită acestor probleme, tendința actuală în industria producătoare de polimeri organici este de a înlocui COV-urile cu solvenți ecologici. Din această categorie fac parte lichidele ionice, denumite în continuare LI.

## 6.2 Materialele utilizate în obținerea hidrogelurilor antimicrobiene

► **LI** utilizate ca agenți antimicrobieni în prezentul studiu sunt următoarele:

- *EMIMCl* (clorura de 1-etil-3-metilimidazoliu)
- *BMIMCl* (clorura de 1-butil-3-metilimidazoliu)
- *HMIMCl* (clorura de 1-hexil-3-metilimidazoliu)
- *BMIMBF<sub>4</sub>* (tetrafluoro-boratul de 1-butil-3-metilimidazoliu)
- *BMIMFeCl<sub>4</sub>* (tetracloro-feratul de 1-butil-3-metilimidazoliu)

## ► **PVA**

Prepararea criogelurilor s-a realizat prin introducerea LI în matricea polimerică, prin absorbție, după reticularea fizică, prin aplicarea de cicluri repetate de îngheț-dezghet.

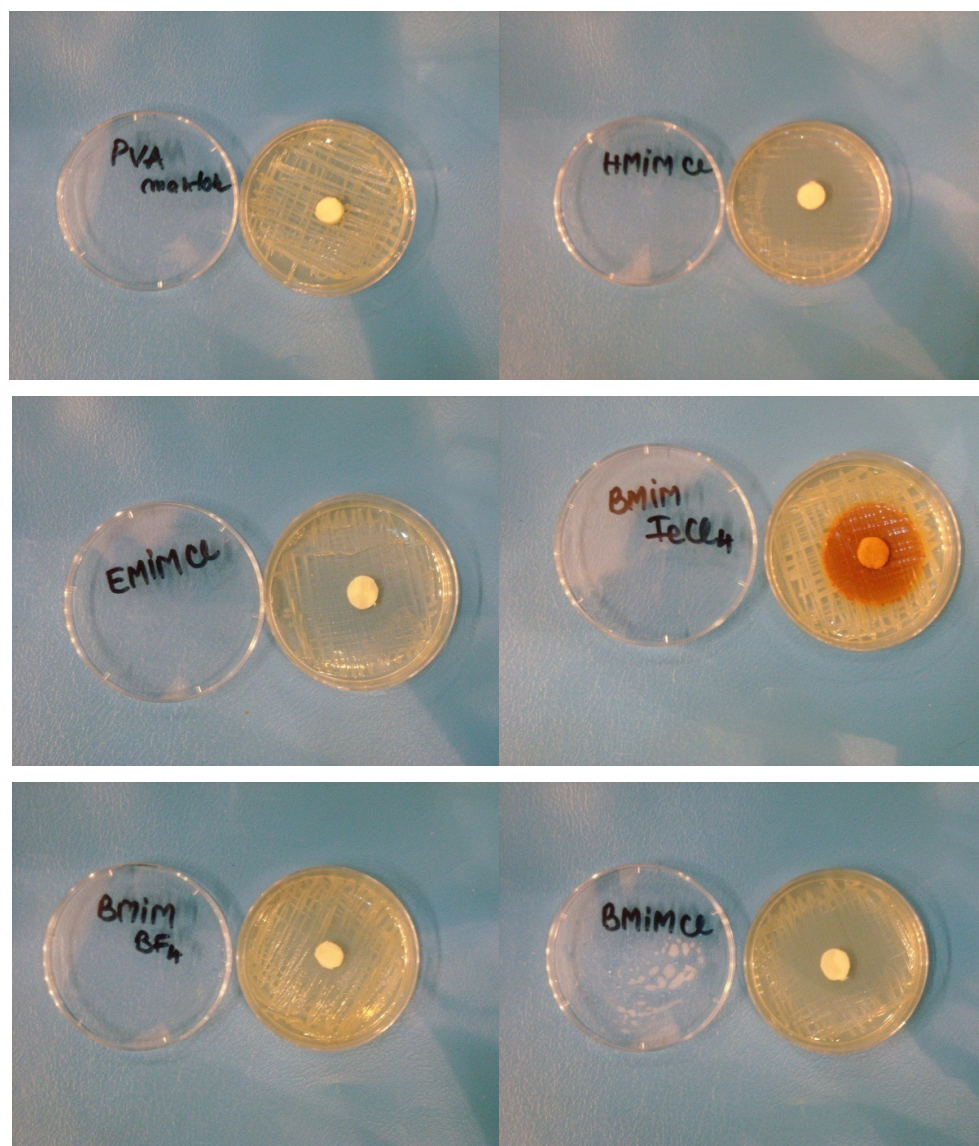
## 6.3 Rezultate și discuții

După testarea probelor prin metoda difuzimetrică, în urma analizei vizuale a aspectului plăcilor, s-a constatat că PVA/LI au dezvoltat halouri de mari dimensiuni, a căror diametre sunt redată în tabelul 6.2. Halourile înregistrate de unele probe sunt de-a dreptul impresionante, după cum se poate observa în imaginile prezentate în figura 6.11, comparativ cu PVA martor, fără LI, unde se poate observa lipsa haloului.

Pe baza imaginilor prezentate în figura 6.11 se poate stabili că hidrogelurile cu cel mai puternic efect antimicrobian sunt cele pe bază de *clorură de 1-R-3-metilimidazoliu*, însă mai mult decât satisfăcătoare sunt și activitățile antimicrobiene descrise de probele cu *BMIMFeCl<sub>4</sub>* sau cu *BMIMBF<sub>4</sub>*.

**Tabel 6.2** Diametru halou probe PVA/LI

Nr. crt.	Proba	$D_{halou}$ (mm)
1.	EMIM Cl	45 mm
2.	BMIM Cl	50 mm
3.	HMIM Cl	53 mm
4.	BMIM BF <sub>4</sub>	10 mm
5.	BMIM FeCl <sub>4</sub>	30 mm
6.	PVA martor	0 mm



**Fig.6.11** Aspectul plăcilor cu probe de tip PVA/LI obținute prin metoda difuzimetrică

În ceea ce privește PVA simplu, rezultatele nu indică semne de activitate antimicrobiană (fig. 6.12), ceea ce este esențial a fi raportat în literatura de specialitate cu topică farmaceutică, deoarece multe produse pe bază de geluri sunt utilizate în diverse scopuri terapeutice.



**Fig.6.12** Dezvoltarea *E. coli* în prezența  $PVA_{martor}$

Este foarte important de menționat că dezvoltarea halourilor cu diametru foarte mare se datorează fenomenului de difuzie și prin urmare se impune **modelarea matematică a cineticii de eliberare a LI din hidrogeluri.**

#### **Studiul gravimetric al colapsării / umflării hidrogelurilor de PVA**

Din hidrogelul de PVA echilibrat în apă au fost tăiate probe circulare cu un diametru de 10 mm, care ulterior au fost imersate în LI pure, respectiv în soluțiile de concentrație 2,5 M (menținând raportul de masă polimer:LI de 1:100). Aceste probe au fost stocate la temperatura camerei (25°C). La o perioadă predeterminată de timp, hidrogelurile PVA au fost scoase din soluțiile de LI și au fost ușor șterse între două hârtii de filtru, după care au fost cântărite.

După fiecare proces de cântărire, probele de hidrogel PVA au fost scufundate înapoi în aceeași baie de LI. Procesul de cântărire s-a realizat până la atingerea echilibrului de umflare/ colapsare a hidrogelului, iar experimentul a fost repetat de trei ori.

#### **Studiul reversibilității procesului de contracție / umflare prin metoda gravimetrică**

Capacitatea criogelurilor de reîncărcare după contractare a fost realizată prin monitorizarea masei. Hidrogelurile PVA contractate/ umflate din fiecare lichid ionic au fost imersate în apă distilată (prin menținerea unui raport de masă polimer/ apă de 1:100). După perioade de timp prederminate probele de hidrogel au fost șterse ușor între două hârtii de filtru pentru a îndepărta excesul de apă și apoi au fost cântărite. Procedura de cântărire a fost repetată până când s-a atins

echilibrul de umflare a probelor PVA; fiecare test a fost repetat de trei ori. Aceste probe vor fi denumite în continuare ca probe de criogel PVA spălat.

### **Monitorizarea eliberării de LI din criogelurile de PVA**

Criogelurile de PVA ajunse la echilibru de încărcare cu LI în diferitele soluții apoase de LI 2,5 M, au fost imersate în 50 mL de apă distilată. A fost monitorizată conductivitatea apei de imersie, devenită de fapt o soluție datorită eliberării de lichide ionice din probele de PVA. Măsurătorile de conductivitate au fost efectuate la temperatura camerei, la perioade de timp predeterminate. Pentru determinarea conductivității soluțiilor de imersie ale hidrogelurilor PVA examinate, măsurătorile au fost făcute cu un set de probe înlocuite periodic după fiecare măsurare în apa distilată; fiecare test a fost repetat de trei ori.

### **Determinarea cantității de LI absorbită în matricea gelului**

O probă de criogel PVA, cu un conținut solid determinat (SC) și echilibrată în apă distilată ( $m_{gel\ eqw}$ ) a fost imersată într-o soluție apoasă LI până când s-a ajuns la un echilibru de colapsare/umflare. Proba de hidrogel PVA mărită/umflată a fost cântărită ( $m_{gel\ eq,LI}$ ), după care a fost supusă unui proces de uscare la o temperatură de 110°C în autoclavă astfel încât apa să se evapore ( $m_{xgel\ LI}$ ) și în decurs de șase ore, proba a ajuns la o masă constantă (masa determinată reprezintă masa PVA și a LI absorbit). Cantitatea de LI din masa gelului a fost calculată conform următoarei formule:

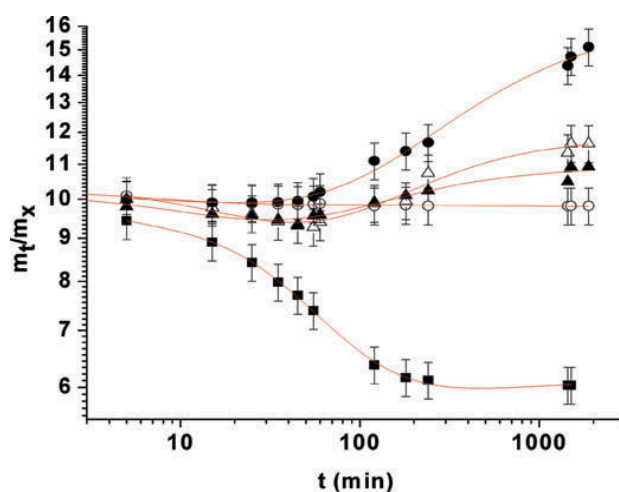
$$m_{absLI} = m_{xgel,LI} - m_{gel,eq,w} * SC/100 \quad (6.9)$$

în care  $m_{abs,LI}$  este cantitatea de LI din masa gelului;  $m_{x\ gel,LI}$  este masa hidrogelului PVA colapsat/umflat în soluțiile de LI după evaporarea apei;  $m_{gel\ eq\ w}$  este masa gelului de PVA echilibrat în apă, iar SC este conținutul de materie solidă al gelului PVA echilibrat în apă.

Hidrogelurile de PVA umflate, colapsate și reumflate (spălate, în apa reîmprospătată) au fost apoi supuse spectroscopiei FTIR, pe domeniul cuprins între 4000  $cm^{-1}$  și 600  $cm^{-1}$  și utilizând un spectrofotometru Perkin-Elmer echipat cu dispozitiv ATR. Anterior etapei de măsurare, probele care urmau să fie analizate au fost uscate în vid până când nu a fost evidențiată nicio schimbare în masă.

Prin monitorizarea comportamentului criogelurilor PVA în timpul imersării lor în soluțiile de LI, s-a putut constata că, capacitatea lor de încărcare cu săruri/ de eliberare de săruri, este influențată

mai mult de natura anionilor LI decât de natura cationului LI (vezi fig. 6.13). Cel mai chaotropic ion din acest studiu a fost  $[\text{FeCl}_4]^-$ . Anionul  $[\text{FeCl}_4]^-$  determină cea mai mare umflare a hidrogelului PVA, având cel mai înalt caracter chaotropic, în timp ce  $[\text{BF}_4]^-$  este anionul cu cel mai puternic caracter kosmotropic ceea ce a determinat cel mai puternic grad colapsare al gelului.



**Fig.6.13** Capacitatea criogelurilor de încărcare cu săruri/ eliberare de săruri  
 ■  $\text{BMIMBF}_4$ ; ○  $\text{EMIMCl}$ ; Δ  $\text{HMIMCl}$ ; ▲  $\text{BMIMCl}$ ; ●  $\text{BMIMFeCl}_4$

În ciuda lipsei unei baze substanțiale de date care să conțină coeficienții B din ecuația Jones-Dole pentru mai mulți ioni, s-a dovedit că uneori comportamentul lor este diferit (dacă nu chiar opus) față de cel prezis de coeficientul B [987]. Acest lucru poate fi explicat prin concentrația mai mare de sare folosită pentru diferite aplicații, care necesită coeficienți D sau chiar coeficienți mai mari din ecuația Jones-Dole pentru a descrie cât mai bine fenomenul. Prin urmare calculul coeficientului B este esențială. În acest sens, un exemplu tipic este acela al ionului  $[\text{BF}_4]^-$ , care are un coeficient determinat  $B = -0.093$ , dar în diferite situații prezintă un caracter kosmotrop clar.

Diferite simulări computaționale au fost făcute pentru sistemul  $[\text{BF}_4]^- / \text{H}_2\text{O}$ , care evidențiază tendința acestor ioni de a atrage moleculele de apă în jurul lor și de a genera legături H cu moleculele de apă. Simulările dinamicii moleculare și studiile spectroscopice arată interacțiuni puternice între moleculele de apă și anionii LI, într-o asemenea măsură încât repartizarea legăturilor H între apă și chiar anionii  $\text{BF}_4^-$  a fost determinată prin cercetare de către Dominguez-Vidal și colaboratorii săi [987]. Mai mult, s-a observat o abatere pozitivă din curba care descrie variația volumului de soluție apoasă  $\text{BMIMBF}_4$  ca funcție a concentrației de LI, ceea ce arată o

interacțiune a componentelor. Plasați în mijlocul seriei liotropice Hofmeister, ionii Cl<sup>-</sup> au un impact redus asupra gradului de umflare a hidrogelurilor [987].

Prin compararea lichidelor ionice clorate, a fost observat faptul că și cationii au influență asupra hidrogelurilor; influența lor este mai mică decât cea a anionilor și depinde de timpul de contact dintre gel și LI, probabil datorită vitezei de difuzie mai scăzută a cationilor voluminoși în matricea gelului. În primele 70 de minute de la contactul dintre gelul PVA și lichidele ionice cu clor, a fost observată o minimă tendință de colapsare a gelului. Cu cât este mai lung lanțul hidrocarbonat atașat la inelul imidazolic, cu atât mai mare este colapsul inițial al gelului. Se pare că în primele momente ale contactului gelului cu soluțiile de LI, presiunea osmotică exercită influența principală. Acesta este motivul pentru care s-a ales să se scufunde membranele de criogel PVA în soluții izomolare de LI (2,5 M).

În cazul anionilor kosmotropici mici (ionii Cl<sup>-</sup>) s-au produs următoarele procese: scăderea concentrației de LI pe suprafața gelului datorită difuziunii apei din gel, rezultând echilibrarea presiunii osmotice și ulterior având loc începerea procesului de difuzie a LI în geluri. Ca o consecință, după un contact de 70 de minute, gelul a început să se umfle, ceea ce denotă capacitatea mare de încărcare a cationilor cu lanț lateral mai lung. În cazul unei chaotropicități mai ridicate a ionilor LI, de exemplu cei din BMIMFeCl<sub>4</sub>, ambele efecte au loc concomitent; ceea ce a mai fost observat, a fost faptul că gelurile nu s-au colapsat, pe de o parte, iar pe de altă parte, s-a putut evidenția un decalaj de aproximativ o sută minute a timpului de întârziere (lag).

Pentru LI kosmotropice mai mari (BMIMBF<sub>4</sub>), echilibrarea presiunii osmotice și fenomenul de salting-out au acționat în același sens, ducând la colapsul gelului și, prin urmare, la minimizarea timpului de întârziere.

Interdependența dintre schimbarea masei criogelului și timpul de contact cu soluțiile LI de natură diferită a fost modelată cu ajutorul ecuației (6.10), în care s-au luat în considerare ambele fluxuri de substanțe: adică eliberarea de apă din gel, precum și difuzia de ioni de LI în matricea gelului. Parametrii obținuți prin fitare sunt expuși în tabelul 6.3.

$$y(t) = \frac{y_0}{(1 + \frac{t}{t_0})^p} + y_1 \frac{(\frac{t}{t_1})^p}{(1 + \frac{t}{t_1})^p} \quad (6.10)$$

unde,  $y(t)$  reprezintă raportul  $m_t/m_x$ ;  $t$  reprezintă timpul de contact (min);  $p$  reprezintă un coeficient de putere cu semnificație de pantă în prezentul studiu.



**Tabel 6.3** Coeficienții de fitare pentru  $y(t)$  funcție de timp (min) pentru hidrogelurile de PVA imersate în soluția de LI de concentrație 2.5 M

<i>Specia difuzată</i>	<i>P1(y<sub>0</sub>)</i>	<i>P2(t<sub>0</sub>)</i>	<i>P3(y<sub>1</sub>)</i>	<i>P4(t<sub>1</sub>)</i>	<i>P5(p)</i>	<i>R<sup>2</sup></i>
EMIMCl	10,22	15,46	9,808	19,07	0,94	0,97100
BMIMCl	10,19	32,95	10,900	56,23	0,95	0,94572
HMIMCl	10,21	31,11	11,730	130,01	0,75	0,96580
BMIM BF <sub>4</sub>	10,21	72,58	6,180	6,60	2,40	0,98860
BMIM FeCl <sub>4</sub>	10,20	268,67	16,150	173,00	1,37	0,99507

**Explicitarea parametrilor tabelari:**  $P1(y_0)$  reprezintă parametrul referitor la echilibrul inițial de umflare (înainte de contactul cu sol. de LI);  $P2(t_0)$  și  $P4(t_1)$  reprezintă intervalul de timp (min) până la modificarea de masă datorată eliberării apei, respectiv a LI;  $P3(y_1)$  reprezintă parametrul referitor la echilibrul atins după contactul cu soluțiile de LI;  $P5(p)$  coeficientul de putere (cu semnificație de pantă);  $R^2$  reprezintă coeficientul de corelație a datelor

După o scurtă perioadă de eliberare a apei menite să echilibreze presiunea osmotică, s-au desfășurat simultan ambele procese, de eliberare a apei și de sorbție a ionilor LI.

În primele minute de contact, când cantitatea de LI absorbită este încă scăzută cantitatea de apă eliberată ar putea fi contrabalansată. Ca o consecință, masa gelului a fost menținută la același nivel, în ciuda faptului că s-au efectuat unele procese "antagoniste". Cu cât este mai mare chaotropicitatea ionilor LI, cu atât este mai mare decalajul aparent datorită dimensiunilor mai mari ale ionilor (ca o consecință a mobilității lor mai reduse). Dacă ionii LI sunt mai mult kosmotropi, eliberarea moleculelor de apă devine procesul dominant și în același timp masa hidrogelului înregistrează o scădere.

Așa cum este prezentat în figura 6.13, datele experimentale arată o chaotropicitate mai mare a BMIMFeCl<sub>4</sub> și, prin urmare, un timp-lag aparent mai mare, păstrând valoarea  $t_0$  (268,67 minute) și respectiv  $t_1$  (173 minute).

În cazul contactului dintre criogelul PVA și soluția BMIMBF<sub>4</sub>, a fost observată o scurtă perioadă de întârziere, ulterior având loc o eliberare dominantă de apă, care a condus la scăderea masică a gelului.

Un LI mai chaotropic determină o umflare a gelului mai mare și, prin urmare, o penetrare mai mare a ionilor de LI în aceeași direcție cu cea a fluxului de apă. În contrast, un LI mai mult kosmotropic va determina o colapsare mai pronunțată a gelului, fluxul de apă care iese din gel devenind dominant și, prin urmare, o cantitate mai mică de LI va pătrunde în matricea gelului. Acest scenariu este coroborat cu valorile experimentale obținute pentru cantitatea de LI absorbită

de 1g de xerogel PVA, determinată prin metoda gravimetrică (1,866g EMIMCI; 2,5271g BMIMCI; 2,7863g HMIMCI; 3,873g BMIMFeCl<sub>4</sub> și 0,8538g BMIMBF<sub>4</sub>).

Cu cât kosmotropicitatea LI a fost mai mare cu atât cantitatea de LI sorbită în matricea gelului a fost mai scăzută. Luând în considerare cantitatea de LI sorbită în criogelul PVA până când s-a atins echilibrul, precum și cantitatea de apă sorbată sau eliberată, constanta de repartiție poate fi calculată folosind următoarea formulă:

$$K = \frac{\frac{m_{LI,abs,ech.}}{m_{gel,ech.}}}{\frac{m_{LI,sol.}}{m_{sol.}}} \quad (6.11)$$

Unde:  $m_{LI,abs,ech.}$  : masa de LI absorbită până la echilibru;  $m_{gel,ech.}$  : masa hidrogelului după atingerea echilibrului de umflare;  $m_{LI,sol.}$  : masa de LI rămasă în soluția apoasă după ce hidrogelul a ajuns la echilibru;  $m_{sol.}$  : masa soluției apoase la echilibru

Primele două măsuri au fost determinate prin metode gravimetrice,  $m_{LI,eq,sol}$  a fost calculată prin diferența dintre cantitatea inițială de LI în soluție și cea sorbită în gel (determinată prin gravimetrie), iar  $m_{eq,sol}$  a fost calculată prin diferența / suma dintre cantitatea inițială de soluție utilizată pentru imersarea gelului și cantitatea calculată de apă sorbită / eliberată.

Valorile lui K obținute sunt următoarele:  $K_{EMIMCI} = 0,722269$ ;  $K_{BMIMCI} = 0,679327$ ;  $K_{HMIMCI} = 0,595084$ ;  $K_{BMIMFeCl_4} = 0,484105$ ; și  $K_{BMIMBF_4} = 0,344925$ .

Toate LI studiate au evidențiat o afinitate mai mare pentru apă decât pentru hidrogelul PVA.

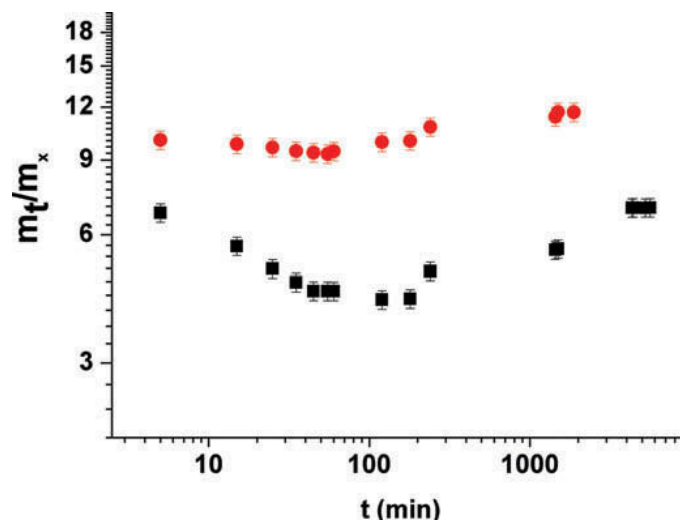
LI de tip clorură s-au absorbit în matricea umflată PVA cu o viteză de aproximativ două ori mai mare decât tetrafluorboratul sau tetracloroferatul.

După cum arată studiul cinetic, influența anionului asupra procesului de sorbție este mai mare decât cea a cationilor.

Cu toate acestea, un lanț lateral mai mare atașat inelului imidazolic determină o ușoară scădere a constantei de repartiție K.

Procesul de încărcare a criogelurilor PVA este influențat nu numai de natura ionilor, ci și de concentrația lichidului de imersie (soluție apoasă sau LI pur).

De exemplu, în cazul HMIMCI, se poate observa că procesul de încărcare a fost favorizat de diluția LI (Fig. 6.14), ceea ce arată că hidrogelurile elimină apa din masa lor.



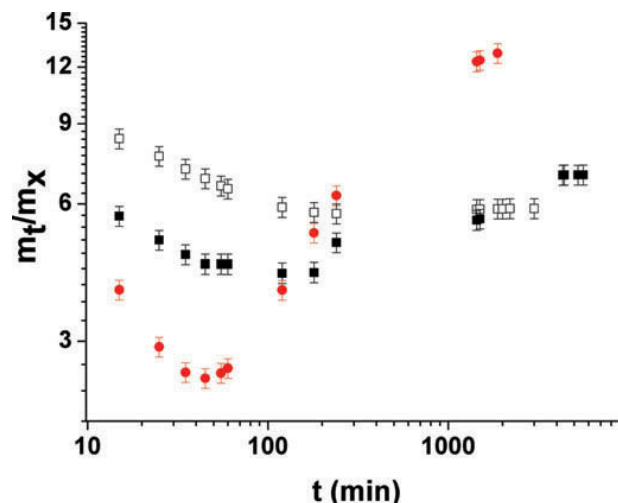
**Fig. 6.14** Cinetica de eliberare a apei /sorbție a LI în criogelurile de PVA în funcție de concentrația lichidului ionic de contact, determinată prin metoda gravimetrică: ■ hidrogel PVA PVA/HMIMCl 100%; ● hidrogel PVA /HMIMCl 2.5M.

LI pur a determinat creșterea cantității de apă eliberată din cauza activității apei dintre cele două faze în contact (criogel umflat și LI pur).

Colapsarea criogelului a fost mai mare atunci când soluția de contact a fost mai concentrată; timpul de eliberare a apei, înainte ca LI să înceapă să difuzeze în gel, este de asemenea mai mare în cazul în care pentru imersare s-a folosit HMIMCl pur (190 min.) în comparație cu HMIMCl 2.5M.

Datorită gradului scăzut de colapsare a gelului, cantitatea de LI sorbită este mai mare în cazul contactului gelului cu soluția LI diluată și, prin urmare, rezultă o difuzie mai mare a LI în gelul umflat.

Un alt factor care afectează sorbția LI în gel este volumul (masa) lichidului de contact. Fig. 6.15 arată că atunci când raportul gravimetric dintre polimer și soluția de contact este crescut (de la 0,5: 81 la 0,5: 56 și respectiv la 0,5: 24), decalajul de timp al difuziei LI în matricea PVA scade de la 250 min. la 190 min și, respectiv, la 45 min.



**Fig. 6.15** Influența raportului: criogel/LI funcție de cinetica de absorbție a IL și de cantitatea de LI absorbită până la punctul de echilibru: ■ PVA xgel:HMIMCl 100% = 0.5:56; ● PVA xgel:HMIMCl 100% = 0.5:24; □ PVA xgel:HMIMCl 100% = 0.5:81.

Între timp, cantitatea de LI absorbită a crescut cu creșterea raportului menționat (de la 5,6008 g LI/ g xerogel la 5,8092 și, respectiv, 7,824). Acest lucru se datorează gradului mai mare de colapsare atunci când criogelul vine în contact cu o cantitate mai mare de LI nediluat. În acest caz, o cantitate mai mare de apă este eliberată din gelul umflat pentru a dilua LI. Soluția de contact obținută va fi mai concentrată din cauza cantității mai mari de lichid de contact. Aceasta va menține gelul într-o stare de colaps mai lungă; fapt care va împiedica difuzia ionilor LI în criogel. În concluzie, volumele scăzute (masele) de LI de contact vor determina creșterea cantității de LI absorbită.

Când a fost calculată constanta de repartiție K, s-au obținut valorile din tabelul 6.4, funcție de raportul gravimetric polimer / lichid de contact.

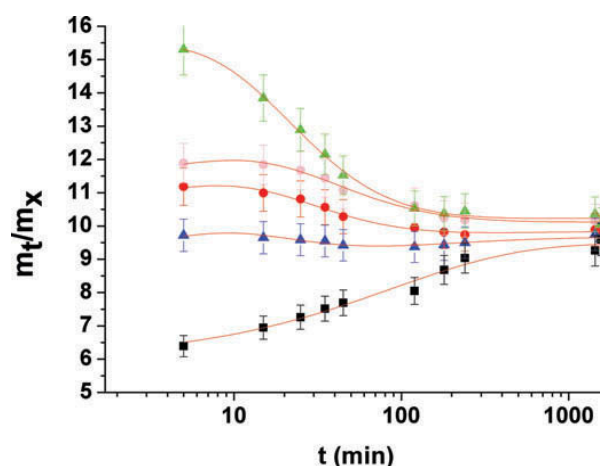
**Tabel 6.4** Valorile constantei de repartiție a HMIMCl (dintre gelul PVA și apă ca o funcție a masei LI de contact)

Raportul gravimetric PVA/HMIMCl	0,5 / 24	0,5 / 56	0,5 / 81
<b>K</b>	0,460	0,365	0,122

Reversibilitatea procesului de umflare / colapsare a criogelurilor la imersarea lor în apă distilată poate evidenția natura interacțiunilor PVA-LI. Interacțiunile fizice sunt, în general, reversibile, în

timp ce cele chimice duc la modificarea sistemului, starea inițială de gonflare nemaiputând fi atinsă.

Figura 6.16 arată că revenirea gelurilor inițiale / umflate după imersia lor în apă a fost aproape completă; acest lucru înseamnă că interacțiunile PVA / LI sunt în principal cele fizice. LI pot fi eliberate complet din matricea gelului și se ajunge la starea lor inițială.



**Fig. 6.16** Curbele care descriu procesul de revenire a gelurilor după reimersarea lor în apă pentru gelurile încărcate cu: ●BMIMCl; ▲EMIMCl; ●HMIMCl; ▲BMIMFeCl<sub>4</sub>; ■BMIMBF<sub>4</sub>

Prin coroborarea datelor experimentale cu Eq. (6.10) și luând în considerare faptul că eliberarea LI este simultană cu sorbția de apă, coeficienții de fitare obținuți sunt prezentați în Tabelul 6.5.

**Tabel 6.5** Coeficienții de fitare pentru  $m_t/m_x$  funcție de timp (min) care descriu gonflarea/colapsarea gelurilor PVA înainte de reimersarea lor în apă

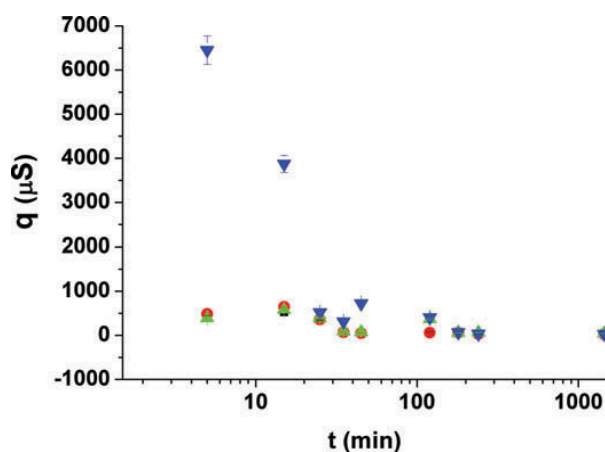
IL	P1(y <sub>0</sub> )	P2(t <sub>0</sub> )	P3(y <sub>1</sub> )	P4(t <sub>1</sub> )	P5(p)	R <sup>2</sup>
EMIMCl	9,630	17,95	9,69	4,41	1,69	0,81613
BMIMCl	11,030	22,02	9,87	6,80	1,42	0,99151
HMIMCl	11,590	26,29	10,14	9,72	1,20	0,99145
BMIM BF <sub>4</sub>	6,015	113,50	9,31	175,72	0,73	0,98462
BMIM FeCl <sub>4</sub>	15,640	21,54	10,26	4,17	1,55	0,99763

Unde,  $y_0$  poate fi corelat cu starea inițială a gelului (în stare de colaps sau umflat după imersia sa în soluțiile LI);  $y_1$  reprezintă revenirea gelurilor după imersarea lor în apă distilată, valorile obținute fiind aproximativ aceleași cu valorile  $y_0$  din ecuația care descrie comportamentul gelurilor la imersarea lor în soluțiile de LI.

La o analiză mai aprofundată, se observă o colapsare redusă în cazul imersării gelului într-un LI kosmotropic; cu cât mai mare este kosmotropicitatea LI, cu atât este mai redus gradul de revenire a gelului. Sărurile kosmotropice determină structurarea moleculelor de apă în așa fel încât se

favorizează interacțiunea lanțurilor de PVA, care sunt capabile să modifice starea inițială a gelului. Se mai poate observa că, cu cât este mai voluminos LI kosmotropic, cu atât este mai accentuată colapsarea gelului; timpul necesar pentru ca apa și ionii IL să difuzeze în / din gel este mai lung ( $t_0 = 113,5$  și  $t_1 = 175,72$  minute).

În cazul LI chaotropice, valorile  $t_0$  și  $t_1$  au același ordin de mărime datorită matricii gelului gonflat, care permite difuzarea mai ușoară a moleculelor de apă și a ionilor LI. Pentru a confirma eliberarea ionilor LI, a fost efectuată monitorizarea conductometrică a apei de contact (Fig. 6.17).



**Fig. 6.17** Monitorizarea în timp a conductivității apei în care au fost imersate gelurile încărcate cu LI: ■BMIMCl; ●EMIMCl; ▲HMIMCl; ▲BMIMFeCl<sub>4</sub>

Din figura 6.17 se poate observa că ionii se eliberează din gel până la 100 min și că eliberarea este completă în toate cazurile.

Conductibilitatea mai mare a soluției de contact obținută după imersarea gelului PVA în apă față de conductibilitatea inițială, poate fi explicată prin prezența eventualelor impurități, din LI achiziționat, cum ar fi urmele de FeCl<sub>3</sub>.

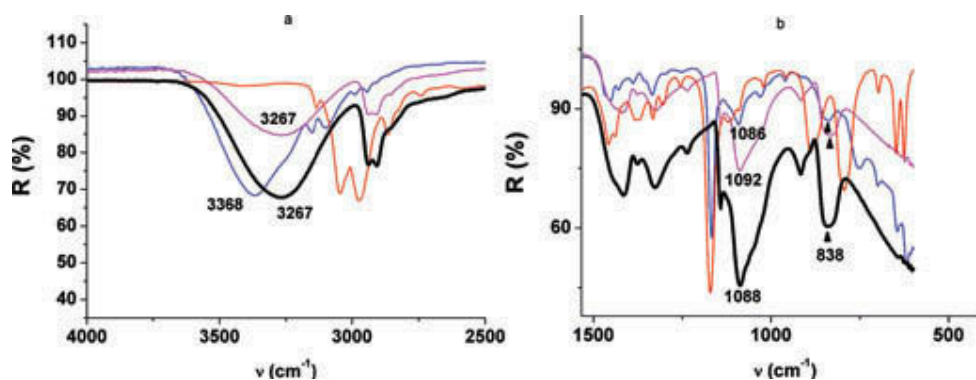
Modelul cinetic propus în această lucrare descrie ambele fluxuri de difuzie: în/din geluri, la contactul lor cu soluțiile de săruri. Acest model integrează bine datele experimentale, atât pentru procesele de gonflare, cât și pentru procesele de colapsare.

Spectrele FTIR ale gelului PVA inițial, gelul PVA imersat în soluțiile de LI și gelul PVA imersat în apă distilată după contactul cu soluția de LI (gelul spălat) evidențiază interacțiunea PVA-LI. Două domenii principale de bandă de absorbție au fost modificate în timpul proceselor menționate mai sus: banda de absorbție din regiunea 3000-3800 cm<sup>-1</sup>, corespunzătoare vibrațiilor de întindere a legăturii O-H și banda de întindere C-O de la 830 cm<sup>-1</sup>. În prezența LI, orice

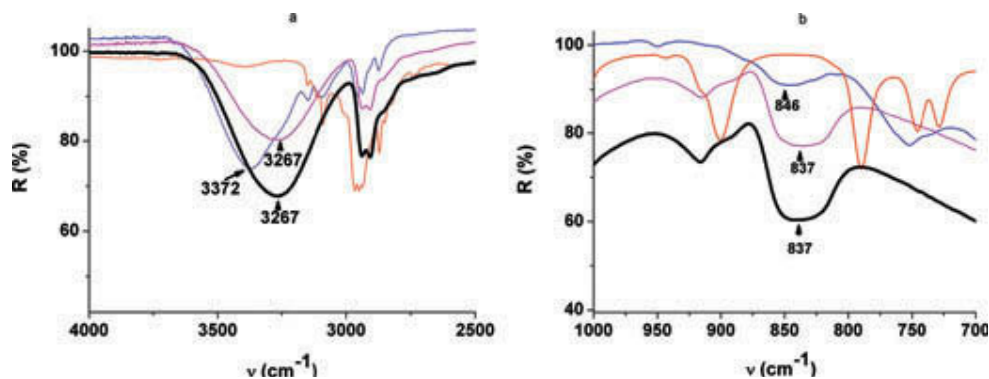
modificare a acestor poziții de bandă și intensitate ar putea deveni un argument în favoarea interacțiunii LI-PVA.

În prezența LI de tip clorură, s-au observat diferențe semnificative între vibrațiile de întindere ale legăturii OH. Atunci când concentrația de LI crește, banda vibrației de întindere devine mai îngustă; De asemenea, deplasările maxime către un număr de undă mai mare, demonstrează destructurarea moleculelor de apă, ceea ce evidențiază caracterul chaotrop al LI de tip clorură și ceea ce se coroborează cu unele raportări din literatura de specialitate (25).

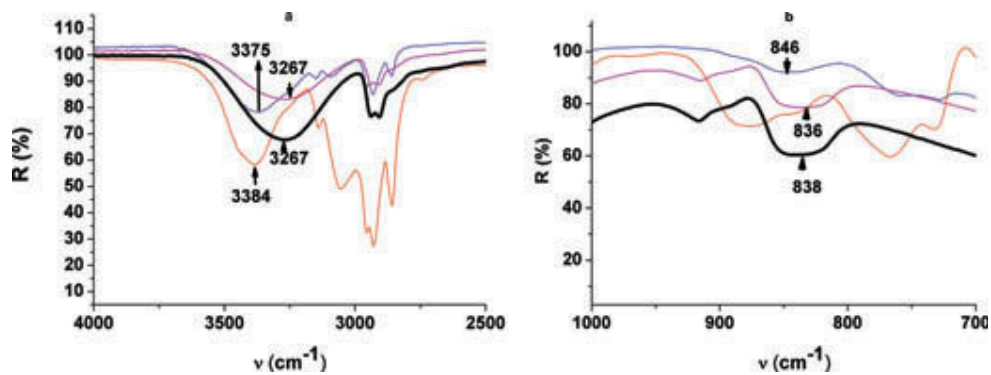
În cazul interacțiunii PVA-LI clorură, deplasarea benzii de întindere OH- de la  $3267\text{cm}^{-1}$  în PVA la  $3367\text{cm}^{-1}$  și la  $3375\text{cm}^{-1}$  în amestecuri PVA /LI - ca funcție a naturii LI, se dovedește tendința de distrugere de grupări OH, datorită efectului chaotropic al LI de tip clorură studiate (figura 6.18, figura 6.19 și figura 6.20). Menținerea poziției inițiale a benzii în sistemul PVA/ BMIMBF<sub>4</sub> atată un comportament mai mult kosmotropic al acestui LI (Fig.6.21).



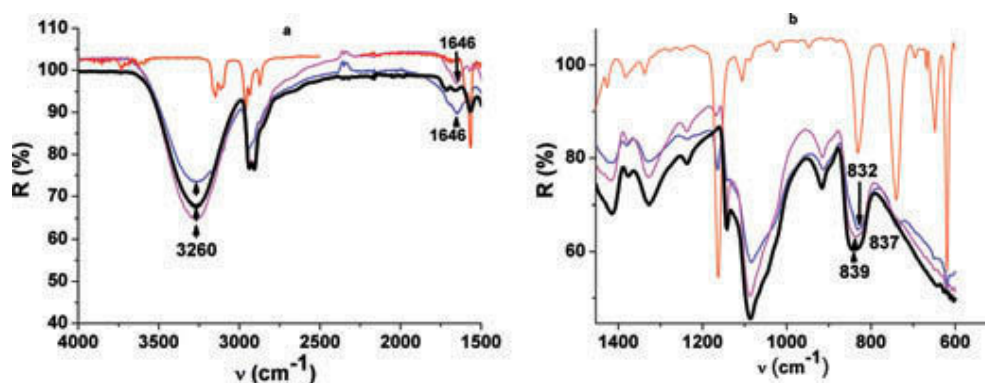
**Fig. 6.18** Spectrele FTIR pentru criogelul PVA inițial (- negru), criogelul PVA imersat în EMIMCl 2.5M (- albastru), criogelul PVA spălat în apă (- lila), EMIMCl 100% (- roșu):  
(a) domeniul  $4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ; (b) domeniul  $1500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$



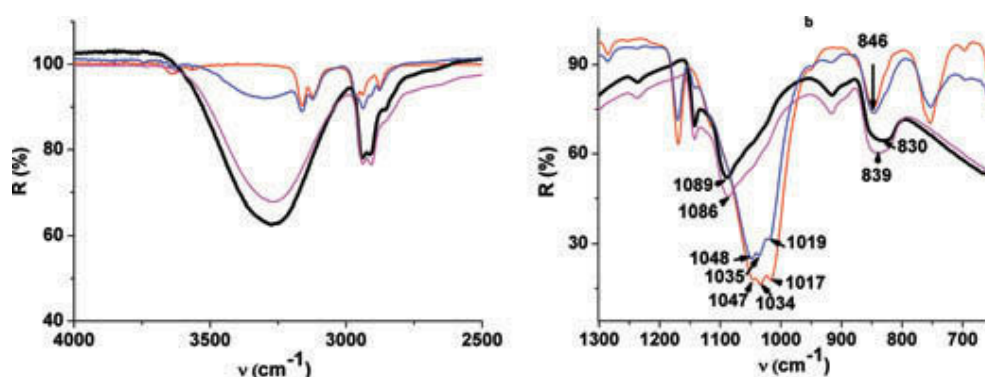
**Fig. 6.19** Spectrele FTIR pentru criogelul PVA inițial (- negru), criogelul PVA imersat în BMIMCl 2.5M (- albastru), criogelul PVA spălat în apă (- lila), BMIMCl 100% (- roșu):  
(a) domeniul  $4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ ; (b) domeniul  $1000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$



**Fig. 6.20** Spectrele FTIR pentru criogelul PVA inițial (- negru), criogelul PVA imersat în HMIMCl 2.5M (- albastru), criogelul PVA spălat în apă (- lila), HMIMCl 100% (- roșu): (a) domeniul 4000–2500  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) domeniul 1000–700 $\text{cm}^{-1}$



**Fig. 6.21** Spectrele FTIR pentru criogelul PVA inițial (- negru), criogelul PVA imersat în BMIMFeCl<sub>4</sub>2.5M (- albastru), criogelul PVA spălat în apă (- lila), BMIMFeCl<sub>4</sub>100% (- roșu): (a) domeniul 4000–1500  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) domeniul 1400–600 $\text{cm}^{-1}$



**Fig. 6.22** Spectrele FTIR pentru criogelul PVA inițial (- negru), criogelul PVA imersat în BMIMBF<sub>4</sub>2.5M (- albastru), criogelul PVA spălat în apă (- lila), BMIMBF<sub>4</sub>100% (- roșu): (a) domeniul 4000–2500  $\text{cm}^{-1}$ ; (b) domeniul 1300–700 $\text{cm}^{-1}$



Figura 6.22 nu arată nicio deplasare a benzii de absorbție de la  $3260\text{ cm}^{-1}$ , ci doar o mică deplasare a benzii de la  $839\text{ cm}^{-1}$  în PVA la  $832\text{ cm}^{-1}$  în PVA / BMIMFeCl<sub>4</sub>, ceea ce evidențiază o relaxare a lanțului PVA. Mai mult, la  $1646\text{ cm}^{-1}$  în PVA / BMIMFeCl<sub>4</sub>, a apărut o nouă bandă ce se menține și în gelul spălat, ceea ce înseamnă că a avut loc o interacțiune chimică între componente, cel mai probabil între PVA și impuritățile din acest LI, cum ar fi urmele de FeCl<sub>3</sub>. Această bandă este caracteristică complexului PVA-Fe<sup>3+</sup>, așa cum a fost determinat anterior. Această interacțiune este vizibilă și cu ochiul liber prin schimbarea culorii gelului PVA (s-a format o cantitate mică de complex brun Fe<sup>3+</sup> - PVA).

Din aspectul plăcilor obținute la executarea determinărilor microbiologice, se poate remarca faptul că LI încărcate difuzează din criogel inhibând creșterea *E. coli*. În concordanță cu cea mai mică cantitate determinată de BMIMBF<sub>4</sub> încărcată în criogelul PVA, zona de inhibare dezvoltată de acest criogel este cea mai mică.

În contrast, PVA/BMIMFeCl<sub>4</sub>, care a fost cel mai puternic încărcat criogel, a evidențiat o zonă de eliberare intermediară în comparație cu lichidele ionice cu BF<sub>4</sub><sup>-</sup> și lichidele ionice de tip clorură. Datorită colorației zonei de inhibiție, este dificil de observat dacă creșterea *E. coli* a fost într-adevăr inhibată.

Se poate observa că nu numai natura anionilor sau lungimea cationilor influențează efectul antimicrobian al criogelurilor PVA încărcate cu lichide ionice, ci și capacitatea de încărcare a gelurilor.

Dacă corelăm aceste informații cu activitatea antimicrobiană descrisă de hidrogelurile încărcate cu acest tip de LI (HMIMCl > BMIMCl > EMIMCl) se observă că ordonarea se inversează. Aceasta înseamnă că mărimea cationului joacă un rol important în ceea ce privește activitatea antimicrobiană a hidrogelurilor PVA/LI, în ciuda faptului că fenomenul de difuzie este mai redus în cazul LI cu catenă mai lungă: HMIMCl > BMIMCl > EMIMCl.

O altă explicație constă în faptul că o contribuție în inhibarea dezvoltării bacteriilor o are și pH-ul LI utilizate (tabelul 6.6).

**Tabel 6.6** pH-ul LI utilizate

Nr. crt.	Proba	pH
1.	EMIM Cl	6
2.	BMIM Cl	6
3.	HMIM Cl	5,5
4.	BMIM BF <sub>4</sub>	7
5.	PVA martor	6
6.	BMIM FeCl <sub>4</sub>	4,5

Pe baza rezultatelor din tabelul 6.6 se remarcă faptul că LI cu pH mai acid au o eficiență microbiologică mai mare.

Este cunoscut că interacțiunile de tip polimer-polimer și polimer-solvent determină o un comportament atipic la variații mici de pH sau temperatură. Acest fenomen se datorează tranziției suferite de catenele de polimer, mai precis trecerea de la starea compactă la cea extinsă a încolăcirii macromoleculelor de polimer. La ionizare, distanțele dintre catenele încolăcite ale polimerului se măresc considerabil, datorită repulsiilor electrostatice între sarcinile generate, fie anioni sau cationi [988].

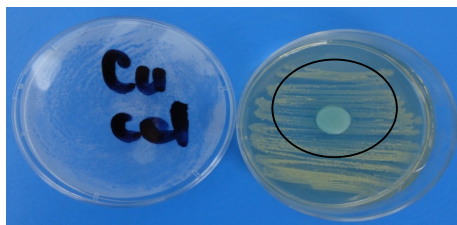
#### 6.4 Materiale criogelice pe bază de polimeri naturali

Datorită rezultatelor excelente obținute anterior pentru criogelurile antimicrobiene PVA/LI în ceea ce privește activitatea lor antimicrobiană, motivația de a extinde paleta de criogeluri antimicrobiene este sporită. Astfel s-au utilizat și alți agenți antimicrobieni, de această dată naturali, în scopul înlocuirii polimerilor sintetici nebiodegradabili cu polimeri biodegradabili. Prin urmare au fost testate matrici polimerice de PVA amestecate cu următorii polimeri naturali: *Scleroglucan, Zeină, Celuloză*.



*Fig.6.28 Colonii bacteriene dezvoltate pe suprafața PVA/Scl*

Imaginea din figura 6.28 reprezintă un argument elocvent care dovedește că PVA-ul reprezintă un substrat propice dezvoltării bacteriene. Prezența scleroglucanului în raport de 1:9 nu oferă rezistență microbiologică matricii.



*Fig.6.31 Rezultat obținut pentru gelul Celuloză/ Cu<sup>2+</sup>*

## CONCLUZII FINALE. CONTRIBUȚII ORIGINALE. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Punctual, contribuțiile originale ale tezei constau în următoarele:

■ elementele de originalitate sunt prezente încă din partea introductivă a tezei, astfel că a fost realizată o clasificare a materialelor antimicrobiene raportate până în prezent și microorganismele afectate de acestea, alături de mecanismele lor de acțiune care **nu** au fost asociate până în prezent materialelor, clasificarea și explicarea mecanismului lor de acțiune bazându-se pe un număr de peste 500 referințe bibliografice. Sistematizarea a fost realizată tabelar extinzându-se pe un număr de aproape 100 de pagini și reprezintă o valoroasă bază de date care să răspundă într-un mod eficient comunității științifice interesate de domeniul materialelor antimicrobiene. Baza de date este atotcuprinzătoare și oferă toate informațiile necesare: clasa în care se încadrează materialul sintetizat, substanța activă/ caracteristica responsabilă cu efectul antimicrobian, proprietățile morfologice/structurale ale materialului care stimulează activitatea antimicrobiană, microorganismele afectate de respectivele materiale, mecanismul de acțiune al materialelor, dar și alte informații legate de toxicitatea lor sau alte aspecte relevante din ingineria materialelor.

Domeniul materialelor antimicrobiene a devenit deosebit de complex în ultimii ani, situație survenită ca urmare a dezvoltării medicinei, a farmaciei, dar și datorită atenției mai sporite a publicului larg asupra igienei și implicit asupra calității vieții, astfel că informațiile din această zonă sunt incomplete datorită necesității de multicompetențe (în ingineria materialelor, în bioinginerie și biotehnologie, chimie și fizică). Acest aspect fiind luat în considerare a fost posibilă bifarea unei alte contribuții originale:

■ s-a realizat profilul materialului antimicrobian ideal ținând cont de toate caracteristicile morfologice și structurale cu impact în sporirea rezistenței microbiologice și **nu** ținând cont doar de caracteristicile agentului biocid așa cum s-a procedat până în prezent în majoritatea lucrărilor publicate și s-au conturat următoarele concluzii:

- **prezenta sarcinilor pozitive** pe lanțul polimeric, conferă acestuia caracter antimicrobian;

- Cu cât **numărul de sarcini pozitive** este mai ridicat cu atât perturbarea echilibrului membranar al celulei bacteriene este mai puternică, deci caracterul antimicrobian va crește;
- Deoarece accesibilitatea grupelor încărcate pozitiv la centrul celular sensibil este importantă, **repartizarea grupelor încărcate pozitiv în catena laterală a polimerului și nu în lanțul principal**, determină o creștere a caracterului antimicrobian. De asemenea, **grefarea lanțurilor cu încărcătură pozitivă** pe suprafața polimerului, are același efect, îmbunătățind caracterul antimicrobian;
- Sărurile cuaternare de amoniu, cele de diazoniu și fosfoniu sunt adesea utilizate în obținerea de polimeri antimicrobieni și au atașate grupări alchilice, arilice sau heterociclice substituibile. Acestea interacționează hidrofob cu membrana celulară, permeabilizând-o. Cu cât aceste grupări sunt **mai lungi sau mai ramificate**, chiar cu **structură dendritică**, cu atât caracterul antimicrobian va crește deoarece distrugerea membranei bacteriene este mai puternică;
- Datorită impactului major al grupelor hidrofobe în mecanismul de distrugere al membranei, dacă acestea nu sunt prezente în catena laterală a polimerului, ci în lanțul principal, atunci **separarea sarcinilor va crește caracterul antimicrobian**, partea de catenă hidrofobă care le desparte interacționând cu membrana celulară după atacul electrofil al sarcinii pozitive. Pentru a se putea realiza acest lucru, este necesar ca polimerul să aibă o **catenă flexibilă**, care să permită plierea lanțului și să favorizeze interacțiunea hidrofobă. Acest aspect este evidențiat și în cazul polipeptidelor care adoptă o structură elicoidală, evidențiind o parte exterioară hidrofilă și un interior hidrofob al helixului;
- **Reticularea polimerilor**, rigidizează catena, diminuând posibilitatea fragmentelor de lanț să penetreze membrana celulară, iar dacă reticularea s-a produs prin intermediul grupelor funcționale generatoare de sarcini electrice, atunci caracterul antimicrobian scade suplimentar și prin diminuarea numărului de grupe încărcate electric;
- Creșterea **crystalinității** polimerului determină creșterea rigidității lui, a compactității structurii și generează suprafețe mai rugoase. Toți acești parametri acționează în sensul diminuării caracterului antimicrobian;
- Atunci când contraionul **nu ecranează complet sarcina pozitivă** a polimerului, caracterul antimicrobian se manifestă;

- În general **anionul** joacă un rol secundar în imprimarea caracterului antimicrobian unui polimer. **Polianionii sunt în general inactivi din punct de vedere antimicrobian.** Ei pot fi activați doar cu ajutorul unor alte substanțe ca de exemplu a porfirinelor, cu care interacționează și care la iluminare pot genera oxigen singlet care este un antimicrobian oxidativ eficient. Pot fi activați și prin modificarea pH-ului mediului (scăderea acestuia), condiții în care fosfolipidele din membrana celulară se protonează și pot interacționa cu polianionii conducând la distrugerea membranei celulare;
- **Cationul rămâne în general cel care dictează caracterul antibacterian al unui polimer.** Impactul asupra bacteriilor este diferit funcție de caracteristicile lor. Astfel, *bacteriile Gram-pozitive sunt distruse de sarcinile pozitive mai evidente ale polimerilor, în timp ce bacteriile Gram-negative sunt afectate mai puternic de sarcinile mai mici și de un caracter hidrofob mai puternic al agentului antimicrobian;*
- Prezența **ionilor metalici chelați** pe catena polimerică poate conduce la eliberarea lor controlată, evidențiind caracter antimicrobian;
- **Masa molară a polimerului** influențează în general negativ caracterul antimicrobian deoarece capacitatea de penetrare a membranei scade cu scăderea dimensiunii moleculare și implicit a mobilității. De asemenea, masa molară mare favorizează creșterea gradului de cristalinitate care diminuează și el caracterul antimicrobian. Totuși, dacă masa molară mai mare este însoțită de creșterea numărului de grupe polare sau chiar a părților hidrofobe de lanț flexibil, atunci aceasta favorizează caracterul antimicrobian;

■ O altă contribuție originală constă în realizarea unui studiului amplu (bazat pe un total de 1326 eșantioane) care are ca scop investigarea influenței materialelor din rețelele de distribuție asupra calității apei potabile, studiu în care au fost implicați consumatori, Compania de Apă din Brașov și două laboratoare: Laboratorul Apă Potabilă Brașov și Laboratorul Institutului Național de Cercetare și Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, plus un Autolaborator.

■ O contribuție originală este și imprimarea caracterului antimicrobian polipropilenei prin utilizarea de nanoparticule de argint. Pe parcursul studiilor derulate în sensul caracterizării PP/nAg s-au desprins concluzii importante precum faptul că utilizarea țevilor cu nanoparticule de Ag asigură o dezinfecție constantă, proces care nu este asigurat de către clor, datorită

fenomenului de legare cu alte elemente chimice, ceea ce duce la scăderea concentrației de clor liber activ. Datorită înaltei eficacități antimicrobiene, țeava cu nAg poate fi utilizată cu succes și în cazul apelor menajere, pentru eliminarea mirosurilor neplăcute, dar și în cazul spitalelor pentru limitarea deversării la canalizare a germenilor infecțioși.

■ A fost evaluat caracterul antimicrobian al compozitelor obținute prin utilizarea de matrici poliolefinice (PP, LDPE, HDPE) cu filleri: fibre de celuloză modificate cu chitină (CC), cu fibre de banan și cu fibre de banan mercerizate în concentrații diferite, în scopul propunerii de noi materiale antimicrobiene. În urma caracterizării acestora s-au desprins concluzii importante:

- Caracterul antimicrobian al compozitelor pe bază de poliolefine virgine crește pe măsura creșterii concentrației de fibre antimicrobiene;
- O concentrație de 2% fibre de celuloză modificate cu chitină nu oferă protecție microbiologică compozitelor indiferent de matricea poliolefinică utilizată;
- S-a stabilit ca și valoare minimă inhibitoare (MIC) pentru compozitele cu matrice LDPE și HDPE valoarea de 10% fibre CC;
- S-a stabilit valoarea minimă inhibitoare (MIC) pentru compozitele cu matrice PP, aceasta fiind echivalentă cu 20% fibre CC;
- S-a observat că matricea polimerică joacă un rol important în obținerea de materiale antimicrobiene pe bază de poliolefine virgine/ fibre antimicrobiene, astfel că PE se pretează mai bine decât PP în obținerea de compozite antimicrobiene;
- O concentrație de 30% fibre antimicrobiene este mai mult decât satisfăcătoare pentru toate variantele de compozite, indiferent de matricea utilizată;
- Utilizarea PE ca și matrice, fie ea de joasă densitate ori înaltă densitate, este mai eficientă din punct de vedere al rezistenței microbiologice comparativ cu PP;
- Cu cât diametrul fibrelor antimicrobiene este mai mare cu atât crește eficacitatea lor antimicrobiană;
- Cu cât distribuția fibrelor în matricea poliolefinică este mai omogenă, cu atât efectul antimicrobian este mai mare;
- Fibrele de banan nemodificate sunt mai eficiente din punct de vedere antimicrobian comparativ cu fibrele de banan mercerizate. Mercerizarea nu se recomandă în cazul acestor fibre;
- O matrice polimerică mai puțin compactă oferă o eliberare mai bună a componentelor antimicrobiene active din fibrele celulozice;

- În procesul de obținere a materialelor antimicrobiene pe bază de fibre celulozice este favorabilă o încorporare parțială a fibrelor antimicrobiene în matricea poliolefinică. Un amestec prea intim între matrice și fibre conduce la acoperirea fibrelor antimicrobiene, care ecranate fiind nu mai pot să-și mai manifeste caracterul antimicrobian;
- S-a concluzionat că metoda SwabCheck nu este potrivită pentru o evaluare precisă a materialelor, deoarece este posibil ca la prelevare să se fi omis o zonă cu germeni, ceea ce **nu** înseamnă că materialul este complet necontaminat;
- Caracterul antimicrobian al compozitelor este o consecință a mai multor factori de influență cu aport contributiv diferit, însă cu efect cumulativ. S-a concluzionat că factorii decisivi care au o contribuție semnificativă în manifestarea caracterului antimicrobian al compozitelor pe bază de poliolefine virgine/fibre celulozice sunt după cum urmează:

■ S-a realizat studiul rezistenței microbiologice a materialelor cu matrice provenită din reciclarea deșeurilor plastice și se completează lipsa unor asemenea studii din tabloul materialelor polimerice antimicrobiene. În urma studiului s-au desprins concluzii importante:

- Concluzia generală a studiului: materialele compozite cu matrice polimerică de tip deșeu și nano-fibre de celuloză cu chitină au caracter antimicrobian;
- Deșeurile polimerice pot fi reciclate și utilizate în siguranță microbiologică;
- Compozitele de tip deșeu polimeric/ nano-fibre de celuloză-chitină fac parte din categoria materialelor bioactive;
- Frația poliolefinică W 3-6, cea mai valoroasă din punct de vedere al proprietăților mecanice, are activitate antimicrobiană satisfăcătoare de la 20% fibre antimicrobiene de celuloză modificată cu chitină;
- S-a elucidat mecanismul activității antimicrobiene a materialelor compozite provenite din fracții polimerice separate din deșeurile menajere și nano-fibrele de celuloză-chitină;
- S-a realizat o corelație între compoziția materialului compozit, morfologia lui, proprietățile de suprafață, capacitatea de absorbție a apei, proprietățile mecanice ale compozitului și caracterul lor antimicrobian;
- Agenții antimicrobieni provin atât din fibrele antimicrobiene de celuloză-chitină (caracterul antimicrobian crește cu creșterea conținutului de fibre) dar și din produșii de termo- și foto-oxidare ai deșeurilor polimerice (fracțiile cu conținut mai mare de PVC, PS și PET generează compuși de degradare mai toxici față de PO);

- În următoarea ordine:  $W\ 3-6$  ( $\rho = 0,88-0,965\ \text{g/ cm}^3$ )  $< W\ 1-13$  ( $\rho < 0,88\ \text{g/ cm}^3$ )  $< W\ 7-13$  ( $\rho > 0,965\ \text{g/ cm}^3$ ) crește hidrofilia, crește energia de suprafață, scade rezistența la tracțiune, crește incompatibilitatea între componentele matricii și matrice-fibre, scade cristalinitatea, crește absorbția de apă, crește concentrația de PVC, PS, PET și metale și în consecință crește caracterul antimicrobian.

■ Obținerea gelurilor polimerice cu destinații diferite precum: medicamente cu eliberare controlată, bandaje, implanturi, țesuturi, organe artificiale, ambalaje, au fost și reprezintă încă, o prioritate în domeniul de vârf al cercetării din aria materialelor avansate. Având în vedere aceste domenii de aplicabilitate comportamentul lor antimicrobian reprezintă o caracteristică esențială, iar teza oferă concluzii și în acest domeniu. Acestea sunt după cum urmează:

- A fost demonstrat caracterul antimicrobian al hidrogelurilor încărcate cu LI și au fost propuse variantele cele mai eficiente;
- A fost evidențiat puternicul caracter antimicrobian al lichidelor ionice, ceea ce consolidează lista caracteristicilor tehnice actuale ale acestora;
- Studiile efectuate în scopul evidențierii caracterului antimicrobian al criogelurilor PVA/LI, oferă informații utile în ceea ce privește aplicabilitatea lor în domeniile farmaceutic și medical;
- Capacitatea de absorbție a acestor polimeri, dar și natura lor netoxică, recomandă aceste materiale la confecționarea produselor absorbante;
- S-a realizat corelarea cineticilor de difuzie a LI cu activitatea lor antimicrobiană;
- S-a dovedit că natura cationului are un rol important în manifestarea caracterului antimicrobian și că cu cât lungimea catenei este mai mare cu atât eficacitatea LI este mai mare;
- S-a constatat că LI care au cation cu catenă mai scurtă difuzează mai ușor;
- S-a observat că încărcarea hidrogelurilor PVA cu LI se realizează mai bine atunci când se utilizează soluții de LI diluate;
- S-a dovedit că PVA simplu întreține dezvoltarea bacteriană. Prin urmare, în ceea ce privește produsele igienice absorbante este absolut necesară utilizarea de agenți antimicrobieni eficienți și biocompatibili. În lipsa acestor agenți produsele de acest fel reprezintă un pericol de dezvoltare a infecțiilor;



- Polimerii naturali zeina și scleroglucanul, în lipsa altor agenți antimicrobieni, permit dezvoltarea microbilor;
- Celuloza este un biopolimer cu potențial antimicrobian și se pretează cel mai bine la constituirea de matrici cu rezistență microbiologică;
- LI au proprietăți antimicrobiene net superioare polimerilor naturali și coloranților.

■ după diseminarea rezultatelor obținute, au mai fost adăugate încă 8 categorii de materiale cu caracter antimicrobian dovedit pe lista actuală a materialelor polimerice antimicrobiene. Astfel, tabloul de ansamblu al materialelor polimerice antimicrobiene a fost îmbogățit odată cu studiile prezentate în această teză.

☺ Teza cuprinde 264 de figuri și 66 de tabele

☺ Metodologia de cercetare și asigurarea calității/validității rezultatelor s-a realizat în lumina standardului 17025:2015/2018.

Din prezenta lucrare se desprind următoarele direcții viitoare de cercetare:

- ☼ aprofundarea studiilor privind activitatea antimicrobiană a hidrogelurilor cu matrice pe bază de polimeri naturali;
- ☼ aprofundarea studiilor pentru descrierea fenomenului de difuzie a coloranților în/din hidrogeluri în scopul elucidării comportamentului lor antimicrobian;
- ☼ aprofundarea studiilor privind comportamentul antimicrobian al hidrogelurilor încărcate cu ioni metalici.

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] WHO Foodborne diseases, emerging. (2002). Fact Sheet No. 124.
- [5] L. Damian, S. Patachia: *Antibacterial Materials – A Future Insight*, Bulletin of the University of Brasov, Series I, Vol.7 (56) No.1-2014.
- [5] Perni, S., Piccirillo, C., Pratten, J., Prokopovich, P., Chrzanowski, W., Parkin, I.P., Wison, M.: *The antimicrobial properties of light-activated polymers containing methylene blue and gold nanoparticles*. In: *Biomaterials* **30** (2009), p. 89-93.
- [7] I.R., Phukonb, P. Konwerb, B.K., Doluia, S.K.: *Synthesis of silver-polystyrene nanocomposite particles using water in supercritical carbon dioxide medium and its antimicrobial activity*. In: *J. of Supercritical Fluids* **55** (2011), p. 1089–1094.
- [8] Zapata, P. A., Paez, L., T., M., Cerda, E., Azocar, I., Rabagliati, F., M.: *Nanocomposites based on polyethylene and nanosilver particles produced by metallocenic “in situ” polymerization: synthesis, characterization, and antimicrobial behavior*. In: *European Polymer Journal* **47** (2011), p. 1541–1549.
- [9] Dobre, A., A., Gagi, V., Niculita, P.: *Preliminary studies on the antimicrobial activity of essential oils against food borne bacteria and toxigenic fungi*. In: *The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle VI – Food Technology* **35** (2), p. 16-26.
- [10] Jutaporn, C., T., Suphitchaya, C., Thawien, W.: *Antimicrobial activity and characteristics of edible films incorporated with Phayom wood (Shorea toluca) extract*. In: *International Food Research Journal* **18**, (2011), p. 39-54.
- [11] Swofford H., W.: *An Overview of Antimicrobial Testing for Textile Applications*, In: *Microban International, USA, AATCC Review* (2010).
- [12] Swofford. W., Patil, A., Hanrahan, W.: *Antimicrobial efficacy for treated plastics and textiles*, In: *The science and policy of topical antimicrobial agents*, (2002), Vol. 42 No. 1
- [13] Arya, V., Yadav, S., Kumar, S., Yadav JP.: *Antimicrobial Activity of Cassia occidentalis L (Leaf) against various Human Pathogenic Microbes*, In: *Life Sciences and Medicine Research*, Volume 2010: LSMR-9.
- [14] Jothi, D.: *Experimental study on antimicrobial activity of cotton fabric treated with aloe gel extract from Aloe vera plant for controlling the Staphylococcus aureus (bacterium)*, In: *African Journal of Microbiology Research*, **Vol. 3(5)**, (2009), p. 228-232
- [15] Muñoz-Bonilla, A., Fernandez-Garcia, M.: *Polymeric materials with antimicrobial activity*, In: *Progress in Polymer Science* **37** (2012), p. 281–339
- [16] Vasile, G., Catrangu, A., Dinu, C., Damian, N., Masau, G.: *Quality control of drinking water in Brasov Municipality using First Draw and Full Flush Sampling Procedures*, In: *SIMI 2013 – Simpozionul Internațional “Mediul și Industria”*, (2013), București.
- [59] Wang Y., Tang Y.L., Zhou Z.J., Ji E., Lopez G.P., Chi E.Y., Schanze K.S., Whitten D.G., *Membrane perturbation activity of cationic phenylene ethynylene oligomers and polymers: selectivity against model bacterial and mammalian membranes*, *Langmuir* (2010) 26, pp. 12509–12514.
- [159] Tallury P., Randall M.K., Thaw K.L., Preisser J.S., Kalachandra S., *Effects of solubilizing surfactants and loading of antiviral, antimicrobial, and antifungal drugs on their release rates from ethylene vinyl acetate copolymer*, *Dent Mater* (2007) 23, pp.977–982.
- [161] Gad H., El-Nabarawi M., Abd El-Hady S., *Formulation and evaluation of PLA and PLGA in situ implants containing secnidazole and/or doxycycline for treatment of periodontitis*. *AAPS PharmSciTech* (2008) 9, 878–884.
- [162] Hong K.H., Sun G., *Photoinduced antimicrobial polymer blends with benzophenone as a functional additive*, *J Appl Polym Sci* (2009) 112, pp. 2019–2026.
- [163] Ordonez A.A.L, Ordonez R.M., Zampini I.C., Isla M.I., *Design and quality control of a pharmaceutical formulation containing natural products with antibacterial, antifungal and antioxidant properties*, *Int J Pharm* (2009) 378, pp. 51–58.
- [164] Ramadevi A., Padmavathy T., Stigall G., Paquette D., Kalachandra S., *EVA copolymer matrix for intra-oral delivery of antimicrobial and antiviral agents*, *J Mater Sci Mater Med* (2008) 19, 721–727.
- [165] Dvoracek C.M., Sukhonosova G., Benedik M.J., Grunlan J.C., *Antimicrobial behavior of polyelectrolyte-surfactant thin film assemblies*, *Langmuir* (2009) 25, pp. 10322–10328.
- [166] Jones D.S., Djokic J., Gorman S.P., *The resistance of polyvinylpyrrolidone-iodine-poly(epsilon-caprolactone) blends to adherence of Escherichia coli*, *Biomaterials* (2005) 26, pp. 2013–2020.
- [167] Shih C.Y., Huang K.S., *Synthesis of a polyurethane-chitosan blended polymer and a compound process for shrink-proof and antimicrobial woolen fabrics.*, *J Appl Polym Sci* (2003) 88, pp. 2356–6233.
- [175] Mauriello G., De Luca E., La Storia A., Villani F., Ercolini D., *Antimicrobial activity of a nisinactivated plastic film for food packaging*, *Lett Appl Microbiol* (2005) 41, pp. 464–469.
- [176] Neetoo H., Ye M., Chen H., Joerger R.D., Hicks D.T., Hoover D.G., *Use of nisin-coated plastic films to control Listeria monocytogenes on vacuum-packaged cold-smoked salmon*, *Int J Food Microbiol* (2008) 122, pp. 8–15.

- [177] Liu L.S., Finkenstadt V.L., Liu C.K., Jin T., Fishman M.L., Hicks K.B., *Preparation of poly(lactic acid) and pectin composite films intended for applications in antimicrobial packaging*, J Appl Polym Sci (2007) 106, pp.801–810.
- [178] Liu L.S., Jin T.Z., Coffin D.R., Hicks K.B., *Preparation of antimicrobial membranes: coextrusion of poly(lactic acid) and nisaplin in the presence of plasticizers*, J Agric Food Chem (2009) 57, pp.8392–8398.
- [179] Etienne O., Picart C., Taddei C., Haikel Y., Dimarcq J.L., Schaaf P., Voegel J.C., Ogier J.A., Egles C., *Multilayer polyelectrolyte films functionalized by insertion of defensin: a new approach to protection of implants from bacterial colonization*, Antimicrob Agents Chemother (2004) 48, 3662–3669.
- [180] Li W.R., Xie X.B., Shi Q.S., Zeng H.Y., Ou-Yang Y.S., Chen Y.B., *Antibacterial activity and mechanism of silver nanoparticles on Escherichia coli*, Appl Microbiol Biotechnol (2010) 85, pp. 1115–1122.
- [181] Ghosh S., Yadav S., Vasanthan N., Sekosan G., *A study of antimicrobial property of textile fabric treated with modified dendrimers.*, J Appl Polym Sci (2010) 115, pp. 716–722.
- [204] Melo, L. F., Flemming, H. C.: *Mechanistic Aspects of Heat Exchanger and Membrane Biofouling and Prevention*. In: The Science and Technology of Industrial Water Treatment **18** (2010), p. 399, Ed. Zahid Amjad, CRC press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York
- [205] Swofford H., W.: *An Overview of Antimicrobial Testing for Textile Applications*, In: Microban International, USA, AATCC Review (2010)
- [206] Swofford. W., Patil, A., Hanrahan, W.: *Antimicrobial efficacy for treated plastics and textiles*. In: The science and policy of topical antimicrobial agents,( 2002), Vol. 42 No. 1
- [207] LHC Research Group, Thermo Fisher Scientific: *Antimicrobial properties of Thermo Scientific Finnpiptette F1 compared to traditional pipettes*, Vantaa, Finland
- [208] Bilek, F., Sulovska K., Lehocky, M., Saha, P., Humpolíček, P., Mozetič, M., Junkar, I.: *Preparation of active antibacterial LDPE surface through multistep physicochemical approach II: Graft type effect on antibacterial properties*. In: Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **102** (2013), p. 842–848
- [209] Jothi, D.: *Experimental study on antimicrobial activity of cotton fabric treated with aloe gel extract from Aloe vera plant for controlling the Staphylococcus aureus (bacterium)*. In: African Journal of Microbiology Research, **Vol. 3(5)**, (2009), p. 228-232
- [210] Arya, V., Yadav, S., Kumar, S., Yadav J.P.: *Antimicrobial Activity of Cassia occidentalis L (Leaf) against various Human Pathogenic Microbes*. In: Life Sciences and Medicine Research, Volume 2010: LSMR-9
- [211] Jutaporn, C., T., Suphitchaya, C., Thawien, W.: *Antimicrobial activity and characteristics of edible films incorporated with Phayom wood (Shorea toluca) extract*. In: International Food Research Journal **18**, (2011), p. 39-54
- [212] Dobre, A., A., Gagi, V., Niculita, P.: *Preliminary studies on the antimicrobial activity of essential oils against food borne bacteria and toxigenic fungi*. In: The Annals of the University Dunarea de Jos of Galati, Fascicle VI – Food Technology **35 (2)**, p. 16-26
- [213] Charnley, M., Textor, M., Acikgoz, C.: *Designed polymer structures with antifouling–antimicrobial properties*. In: Reactive & Functional Polymers **71**, (2011), p. 329–334
- [214] Magill S.S., Edwards J.R., Bamberg W., Beldavs, Dumyati G., Kainer M.A., Lynfield R., Maloney M., McAllister Hollod L., Nadle J., Ray S.M., Thompson D.L., Wilson L.E., Fridkin S.K., *Multistate point-prevalence survey of health care-associated infections*, N. Engl. J. Med., 370 (2014), pp. 1198-1208
- [215] Charnley, M., Textor, M., Acikgoz, C.: *Designed polymer structures with antifouling–antimicrobial properties*. In: Reactive & Functional Polymers **71**, (2011), pp. 329–334
- [216] Melo, L. F., Flemming, H. C.: *Mechanistic Aspects of Heat Exchanger and Membrane Biofouling and Prevention*. In: The Science and Technology of Industrial Water Treatment **18** (2010), p. 399, Ed. Zahid Amjad, CRC press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York
- [217] Katsikogianni, M., Missirlis, Y.F.: *Concise Review of Mechanisms of Bacteria Adhesion to Biomaterials and of Techniques Used in Estimating Bacteria-Material Interactions*. In: European Cells and Materials **8** (2004), p. 37-57
- [218] Timofeeva L., Kleshcheva N., *Antimicrobial Polymers: mechanism of action, factors of activity and applications*, In Appl. Microbiol. Biotechnol., 89 (2011), pp. 475-492
- [219] Timofeeva L., *Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: overview and functional principles*, In Polymers, 4 (2012), pp. 46-71
- [220] Hetrick, E. M., Schoenfisch, M. H. (2006). *Reducing implant-related infections: active release strategies*. Chemical Society Reviews, 35(9), 780–789
- [221] Aschengrau A., Weinberg J.M., Janulewicz P.A., Gallagher L.G., Winter M.R., Vieira V.M., Webster T.F., Ozonoff D.M., *Prenatal exposure to tetrachloroethylene-contaminated drinking water and the risk of congenital anomalies: a retrospective cohort study*, Environmental Health (2009), <http://www.ehjournal.net/content/8/1/44>
- [222] Brody J.G., Aschengrau A., McKelvey W., Swartz C.H., Kennedy T., Ruthann R.A., *Breast cancer risk and drinking water contaminated by wastewater: a case control study*, (2006) Environmental Health: A Global Access Science Source, <http://www.ehjournal.net/content/5/1/28>

- [223] Jose' M. Lagaro' n, Mari' a J. Ocio, Amparo Lo' pez-Rubio, *Antimicrobial polymers*, ISBN 978-0-470-59822-1, (2012)
- [224] Tauxe, R. V., *Emerging foodborne pathogens*. International Journal of Food Microbiology, (2002) 78, pp. 31-41
- [225] Vasile G., Catrangiu A., Matau G., **Damian L.N.**, Monitoring of tap water quality in Brasov Municipality using Random Daytime Sampling Procedure, *METALS IN WATER-HEALTH PROTECTION AND SUSTAINABILITY THROUGH TECHNICAL INNOVATION*, IWA-METAL 2013, November 6-9, (2013), Shanghai, China
- [226] G. Vasile, L. Cruceru, C. Dinu, E. Chiru, D. Gheorghe, A. Ciupe, *Evaluation of drinking water quality in three municipalities of Romania: the influence of municipal and customer's distribution system concerning trace metals*, chapter in „Water Quality – Monitoring and Assessment”, ISBN 978-953-51-0486-5, 2012, 457-480, INTECH
- [227] Vasile, G.G., Catrangiu, A., Niculae, A., *Quality control of drinking water on the customer's tap in a municipality from Romania*, International Conference „ECOIMPULS 2012 - Environmental Research and Technology”, 25-26 October 2012, Timisoara;
- [228] Whelton, A. J., Dietrich, A. M., *Critical considerations for the accelerated ageing of high-density polyethylene potable water materials*, Polymer Degradation and Stability 94 (2009), pp. 1163–1175
- [229] Bradley SW, El-Hibri J, Bersted BH, Bradley WL., *A study of the effect of chlorinated water on engineering thermoplastics at elevated temperatures*, In: Proc Soc Plast. Eng., 58th Ann. Tech. Conf., vol. 3; 2000. p. 3132–3137 <https://www.4spe.org/Resources/resource.aspx?ItemNumber=13060>
- [257] Almagro-Nieves D., <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0213005X06737351> - cor1#cor1mailto:diego.almagro.sspa@juntadeandalucia.es Guisosa-Campos P., Garrido-Almagro S., García-Aragón, M.A., *Epidemic outbreak of acute gastroenteritis due to norovirus with possible hydric origin*, In: Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica, 24:2, 2006, Pages 93–95.
- [258] Batabyal P., Mookerjee S., Sur D., Palit A., *Diarrheogenic Escherechia coli in potable water sources of West Bengal, India*, Acta Tropica, Volume 127, Issue 3, 2013, Pages 153–157
- [259] **Damian L.**, Patachia S., *METHOD FOR TESTING THE ANTIMICROBIAL CHARACTER OF THE MATERIALS AND THEIR FITTING TO THE SCOPE*, Bulletin of the Transilvania University of Braşov, Series I: Engineering Sciences • Vol. 7 (56) No.2 – 2014
- [260] WHO (World Health Organization), (2008), *Guidelines for drinking water quality*, 3rd ed. Recommendations. Incorporating 1st and 2nd Addenda, vol. 1, Geneva
- [261] Guibal E., Cambe S., Bayle S., Taulemesse J-M., Vincent T., *Silver/chitosan/cellulose fibers foam composites: From synthesis to antibacterial properties*, In: Journal of Colloid and Interface Science 393 (2013) 411–420.
- [262] Balogh L., Swanson D.R., Tomalia D.A., Hagnauer G.L., McManus A.T., *Dendrimer–silver complexes and nanocomposites as antimicrobial agents*, Nano Lett (2001) 1, pp. 18–21.
- [263] Sambhy V., MacBride M.M., Peterson B.R., Sen A., *Silver bromide nanoparticle/polymer composites: dual action tunable antimicrobial materials*, J Am Chem Soc (2006) 128, pp. 9798–9808.
- [264] Gladitz M., Reinemann S., Radusch H.J., *Preparation of silver nanoparticle dispersions via a dendritic-polymer template approach and their use for antibacterial surface treatment*, Macromol Mater Eng (2009) 294, pp. 178–189.
- [265] Yuan W., Jiang G., Che J., Qi X., Xu R., Chang M.W., Chen Y., Lim S.Y., Dai J., Chan-Park M.B., *Deposition of silver nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes grafted with hyperbranched poly(amidoamine) and their antimicrobial effects*, J Phys Chem C (2008), 112, pp. 18754–18759.
- [266] Kasuga N.C., Sugie A., Nomiya K., *Syntheses, structures and antimicrobial activities of watersoluble silver(I)-oxygen bonding complexes with chiral and racemic camphanic acid (Hca) ligands*, J Chem Soc Dalton Trans (2004) 21, 3732–3740.
- [267] Nomiya K., Takahashi S., Noguchi R., *Synthesis and crystal structure of three silver(I) complexes with (S)-(+)-5-oxo-2- tetrahydrofuran carboxylic acid (S-Hothf) and its isomeric forms (RHothf and RS-Hothf) showing wide spectra of effective antibacterial and antifungal activities. Chiral helical polymers in the solid state formed by self-assembly of the dimeric [Ag(othf)]<sub>2</sub> cores*, J Chem Soc Dalton Trans (2000) 8, pp.1343–1348.
- [268] Nomiya K., Takahashi S., Noguchi R., Nemoto S., Takayama T., Oda M., *Synthesis and characterization of water-soluble silver(I) complexes with l-histidine (H2his) and (S)-(-)-2-pyrrolidone-5-carboxylic acid (H2pyrrld) showing a wide spectrum of effective antibacterial and antifungal activities. Crystal structures of chiral helical polymers [Ag(Hhis)]<sub>n</sub> and {[Ag(Hpyrrld)]<sub>2</sub>}<sub>n</sub> in the solid state*. Inorg Chem (2000) 39, pp. 3301–3311.
- [269] Grunlan J.C., Choi J.K., Lin A., *Antimicrobial behavior of polyelectrolyte multilayer films containing cetrimide and silver*, Biomacromolecules (2005) 6, pp. 1149–1153.
- [270] Sharma V.K., Yngard R.A., Lin Y., *Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities*, Adv Colloid Interface Sci (2009) 145, pp.83–96.
- [271] Rai M., Yadav A., Gade A., *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*, Biotechnol Adv (2009) 27, pp. 76–83.

- [272] Monteiro D.R., Gorup L.F., Takamiya A.S., Ruvollo A.C., Camargo E.R., Barbosa D.B., *The growing importance of materials that prevent microbial adhesion: antimicrobial effect of medical devices containing silver*, Int J Antimicrob Agents (2009) 34, pp.103–110.
- [273] Radheshkumar C., Munstedt H., *Morphology and mechanical properties of antimicrobial polyamide/silver composites*, Mater Lett (2005) 59, pp. 1949–1953.
- [274] Radheshkumar C., Munstedt H., *Antimicrobial polymers from polypropylene/silver composites—Ag<sup>+</sup> release measured by anode stripping voltammetry*, React Funct Polym (2006) 66, pp. 780–788.
- [275] Sanchez-Valdes S., Ortega-Ortiz H., Valle L., Medellin-Rodriguez F.J., Guedea-Miranda R., *Mechanical and antimicrobial properties of multilayer films with a polyethylene/silver nanocomposite layer*, J Appl Polym Sci (2009) 111, pp. 953–962.
- [276] Triebel C., Vasylyev S., Damm C., Stara H., Ozpinar C., Hausmann S., Peukert W., Munstedt H., *Polyurethane/silvernanocomposites with enhanced silver ion release using multifunctional invertible polyesters*, J Mater Chem (2011) 21, pp. 4377–4383.
- [277] Debnath D., Kim C., Kim S.H., Geckeler K.E., *Solid-state synthesis of silver nanoparticles at room temperature: poly(vinylpyrrolidone) as a tool*, Macromol Rapid Commun (2010) 31, pp. 549–553.
- [278] Perkas N., Amirian G., Dubinsky S., Gazit S., Gedanken A., *Ultrasound-assisted coating of nylon 6,6 with silver nanoparticles and its antibacterial activity*, J Appl Polym Sci (2007) 104, pp. 1423–1430.
- [279] Kong H., Song J., Jang J., *One-step preparation of antimicrobial polyrhodanine nanotubes with silver nanoparticles*, Macromol Rapid Commun (2009) 30, pp.1350–1355.
- [280] Kong H., Jang J., *Synthesis and antimicrobial properties of novel silver/polyrhodanine nanofibers*, Biomacromolecules (2008) 9, pp. 2677–2681.
- [281] An J., Zhang H., Zhang J.T., Zhao Y.H., Yuan X.Y., *Preparation and antibacterial activity of electrospun chitosan/poly(ethylene oxide) membranes containing silver nanoparticles*, Colloid Polym Sci (2009) 287, pp. 1425–1434.
- [282] Dong G.P., Xiao X.D., Liu X.F., Qian B., Liao Y., Wang C., Chen D.P., Qiu J.R., *Functional Ag porous films prepared by electrospinning*, Appl Surf Sci (2009) 255, pp. 7623–7626.
- [283] Fernandez A., Soriano E., Hernandez-Munoz P., Gavara R., *Migration of antimicrobial silver from composites of polylactide with silver zeolites*, J Food Sci (2010) 75, pp. ..186–193.
- [284] Saulou C., Despax B., Raynaud P., Zanna S., Marcus P., Mercier-Bonin M., *Plasma deposition of organosilicon polymer thin films with embedded nanosilver for prevention of microbial adhesion*, Appl Surf Sci (2009) 256, pp. 35–39.
- [285] Jiang H., Manolache S., Wong A.C.L., Denes F.S., *Plasma-enhanced deposition of silver nanoparticles onto polymer and metal surfaces for the generation of antimicrobial characteristics*, J Appl Polym Sci (2004) 93, pp. 1411–1422.
- [286] Poulter N., Munoz-Berbel X., Johnson A.L., Dowling A.J., Waterfield N., Jenkins A.T.A., *An organosilver compound that shows antimicrobial activity against Pseudomonas aeruginosa as a monomer and plasma deposited film*, Chem Commun (2009) 47, pp. 7312–7314.
- [287] Bowen, A.B, Nytzia E. Perez, John P. Sarisky, Craig A. Shepherd, Mark D. Miller, Brian C. Hubbard, Michael Herring, Sharunda D. Buchanan, Collette C. Fitzgerald, Vincent Hill, Michael J. Arrowood, Lihua X. Xiao, R. Michael Hoekstra, Eric D. Mintz, Michael F. Lynch, Outbreak Working Group, *A Waterborne Outbreak of Gastroenteritis with Multiple Etiologies among Resort Island Visitors and Residents: Ohio, 2004*, Ciara E. O'Reilly, In Clinical Infectious Diseases, Volume 44 (4), (2007), p. 506-512.
- [299] Hu T-L, Hwa J-Z, Chang W-F, Wu J.J., (2012), *Anti-Bacterial study using nano-doped high density polyethylene pipe*, Sustain Environ, Res., 22(3), 153-158.
- [300] Elvira L., Sierra C., Galán B., Resa P., (2010), *Ultrasonic noninvasive techniques for microbiological instrumentation*, Physics Procedia, 3, 789-794.
- [301] Hulsmans A., Joris K., Lambert N., Rediers H., Declerck P., Delaedt Y., Ollevier F., Liers S., (2010), *Evaluation of process parameters of ultrasonic treatment of bacterial suspensions in a pilot scale water disinfection system*, Ultrasonics Sonochemistry, 17, 1004-1009.
- [302] Katsikogianni M. and Missirlis Y.F., (2004), *Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions*, European Cells and Materials, 8, 37-57.
- [441] M.B. Mellot, K. Searcy, M.V. Pisko, *Release of protein from highly cross-linked hydrogels of poly(ethylene glycol) diacrylate fabricated by UV polymerization*, Biomaterials 22 (9) (2001) pp. 929-941
- [442] P.D. Dalton, L. Flynn, M.S. Shoichet, *Manufacture of poly(hydroxyethyl methacrylate-co-methyl methacrylate) hydrogel tubes for use as nerve guidance channels*, Biomaterials, 23 (18) (2002) pp. 3843-3851
- [443] D. Devine, C. Higginbotham, *Synthesis and characterisation of chemically crosslinked N-vinyl pyrrolidinone (NVP) based hydrogels*, Eur. Polymer Journal, 41(6) (2005) pp. 1272-1279
- [444] L.J. Puiga, J.C. Sanchez-Diaza, M. Villacampaa, E. Mendizabala, J.E. Puiga, A. Aguiarb, I. Katime, *Microstructured Polyacrylamide Hydrogels Prepared Via Inverse Microemulsion Polymerization*, Journal of Colloid and Interface Science, 235(2) (2001) pp. 278-282

- [445] F. Andreopoulos, *Light-induced tailoring of PEG-hydrogel properties*, *Biomaterials* 19(5) (1998) pp. 1343-1352
- [446] J.L. Drury, D. Mooney, *Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications*, *Biomaterials* 24(24) (2003) pp. 4337-4351
- [447] A. Dogan, M. Gumusderelioglu, E. Aksoz, *Controlled release of EGF and bFGF from dextran hydrogels in vitro and in vivo*, *J Biomed Res B Appl Biomater*, 74(1) (2005) pp. 504-510
- [448] H.K. Ju, *pH/temperature-responsive behaviors of semi-IPN and comb-type graft hydrogels composed of alginate and poly(N-isopropylacrylamide)*, *Polymer* (42), 16 (2001) pp. 6851-6857
- [449] J. Shi, N.M. Alves, J.F. Mano, *Drug Release of pH/Temperature-Responsive Calcium Alginate/Poly(N-isopropylacrylamide) Semi-IPN Beads*, *Macromolecular Bioscience*, 6 (5) (2006) pp. 358-363
- [450] S. Kim, K.j. Lee, I.Y. Kim, Y.M. Lee, S.I. Kim, *Thermal Characteristics of IPNs Composed of Poly(propylene glycol) and Poly(acrylic acid)*, *Journal of Applied Polymer Science* 88(2003) pp. 2570-2574
- [451] N.A. Peppas, S.L. Wright, *Solute Diffusion in Poly(vinyl alcohol)/Poly(acrylic acid) Interpenetrating Networks*, *Macromolecules* 29 (1996) pp. 8798-8804
- [452] Chujo, Y., Sada, K., Matsumoto, K., Saegusato, T., *Synthesis of nonionic Hydrogel, lipogel, and amphigel by copolymerization of 2-oxazolines and a bisoxazoline*, *Macromolecules* 23(5) (1990) pp. 1234-1237
- [453] R. Sousa, *Dependence of copolymer composition, swelling history, and drug concentration on the loading of diltiazem hydrochloride into poly[(N-isopropylacrylamide)-co-(methacrylic acid)] hydrogels and its release behaviour from hydrogel slabs*, *J. Of Contr. Rel.*, 102(3) (2005) pp. 595-606
- [454] A.S. Hoffman, *Hydrogels for Biomedical Applications*, *Annals of the New York Academy of Sciences* 944 (1) (2001) pp. 62-73
- [455] B. Sale, V. Banks, S. Haglestein, K.G. Harding, *A comparison of two amorphous hydrogels in the debridement of pressure sores*, *J. Wound Care*. 7(2) (1998) pp. 65-68
- [456] A. Hickey, N. Peppas, *Mesh size and diffusive characteristics of semicrystalline poly(vinyl alcohol) membranes prepared by freezing/thawing techniques*, *Journal of Membrane Science*, 107(3) (1995) pp. 229-237
- [457] Alexander Kokorin, *Ionic Liquids, Applications and Perspectives*, Published by InTech, [www.intechopen.com](http://www.intechopen.com), 2011
- [487] Müller-Steinhagen, H. and Zhao, Q. Investigation of low fouling surface alloys made by ion implantation technology. *Chemical Engineering Science* 52(19), 3321–3332 (1997).
- [488] Zettler, H. U., Weiss, M., Zhao, Q., and Müller-Steinhagen, H. Influence of surface properties and characteristics on fouling in plate heat exchangers. *Heat Transfer Engineering* 26(2), 13–17 (2005)
- [987] S. Patachia, **N. Damian**, *Cryogels based on Poly(Vinyl Alcohol)/ ionic liquids: from obtaining to antimicrobial activity*, *Soft Materials*, Taylor & Francis, Volume 12, Issue 4, 2014, pages 371-379
- [991] Henri Mitonneau, *O nouă orientare în managementul calităţii: şapte instrumente noi* Trad. din l. franceză de Anghelescu Alexandrina Gabriela. Editura Tehnică, Bucureşti, 1998, p. 48. [ISBN 973-31-1107-4](https://doi.org/10.1080/00140139808839110)

## b) Referințe tip site (s)

- 1s. [www.descopera.ro/.../8244963-populatia-planetei-va-depasi-10-miliarde-pana-in-210/](http://www.descopera.ro/.../8244963-populatia-planetei-va-depasi-10-miliarde-pana-in-210/) accesat la 25.09.17
- 9s. [www.europarl.europa.eu/meetdocs](http://www.europarl.europa.eu/meetdocs)
- 11s. <http://www.apapura.ro/2010/02/boli-cu-transmitere-hidrica.html>. Accessed: 15-01-2015
- 19s. Detroit Free Press, Published 5:13 p.m. ET June 29, 2017
- 21s Rețele edilitare din materiale plastice – îndrumar de proiectare și bună execuție <http://www.pipelife.ro/ro/media/pdfs/PDF/Indrumar.pdf> 44s
- 27s. Legionnaires' disease cases spike 143% in Michigan, [www.freep.com/story/news/2017/08/04/legionnaires-disease-michigan/539902001](http://www.freep.com/story/news/2017/08/04/legionnaires-disease-michigan/539902001)

## REZUMAT

Prezenta teză reprezintă o lucrare complexă prin multitudinea de metode de caracterizare a materialelor, dar și prin paleta largă de tipuri de materiale polimerice studiate. Lucrarea este bazată pe studii ample ce abordează și elucidează în detaliu fenomenele chimice, fizice și microbiologice care au loc la nivelul materialelor polimerice. Viziunea este una de ansamblu, vizând mai multe domenii de aplicabilitate a materialelor. Creșterea standardului de viață și implicit cerința de materiale cu proprietăți noi, ca urmare a procesului continuu de evoluție a omenirii, reprezintă factori care stabilesc că o caracterizare legată doar de proprietățile mecanice, structurale și morfologice ale materialelor să fie insuficientă în momentul de față în multe domenii de activitate. Acest stadiu evolutiv obligă la lărgirea tehnicilor de caracterizare a materialelor și necesită cunoștințe interdisciplinare. Studiile derulate în cadrul prezentei teze acoperă o gamă destul de largă de materiale polimerice după cum urmează: poliolefine, compozite poliolefinice cu nanoparticule de argint, compozite pe bază de poliolefine virgine cu fibre antimicrobiene, compozite obținute din materii prime secundare cu fibre antimicrobiene, hidrogeluri de PVA cu lichide ionice, hidrogeluri pe bază de polimeri naturali (zeină, scleroglucan, celuloză), compozite criogelice cu ioni metalici, dar și hidrogeluri cu specii chimice din rândul coloranților.

## ABSTRACT

This thesis is a complex work due to the multitude of materials characterization methods, but also due to the wide range of types of polymeric materials studied. The thesis is based on extensive studies. These studies elucidate in detail the chemical, physical and microbiological phenomena that occur in the polymeric materials. The vision is an overall one and addresses multiple domains of material applicability. Increasing the standard of living and, implicitly, the requirement for materials with new properties as a result of the continuous process of evolution of people, make characterization related only to the mechanical, structural and morphological properties of the materials insufficient in many fields of activity. This evolutionary stage involves the widening of material characterization techniques and requires interdisciplinary knowledge. The studies cover a fairly wide range of polymeric materials as follows: polyolefins, polyolefin composites with silver nanoparticles, composites based on virgin polyolefins with antimicrobial fibers, composites obtained from polymeric waste with antimicrobial fibers, PVA hydrogels with ionic liquids, hydrogels based on natural polymers (zein, scleroglucan, cellulose), cryogenic composites with metallic ions, but also hydrogels with chemical species like dyes.

## Catană (căs. Damian) Laura Nicoleta

Naționalitate: Română

[damian.nicoleta@unitbv.ro](mailto:damian.nicoleta@unitbv.ro)

<b>EXPERIENȚĂ PROFESIONALĂ</b>	
Compania Apa Braşov S.A, chimist-responsabil încercări fizico-chimice, angajată din anul 1999-prezent	
Universitatea Transilvania din Braşov, Facultatea Design de Produs și Mediu, cadru didactic asociat 2013-2015	
Liceul Hans Mattis-Teutsch Braşov, profesor chimie, 2017	
<b>EDUCAȚIE ȘI FORMARE PERSONALĂ</b>	
Numele instituției de învățământ Poziția ocupată	Universitatea Transilvania din Braşov, Facultatea Design de Produs și Mediu, Catedra de chimie doctorand
Numele instituției de învățământ Diploma obținută	Universitatea Politehnică din București, Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor, Departamentul de Bioinginerie și Biotehnologie Diplomă de master
Numele instituției de învățământ Diploma obținută	Universitatea Transilvania din Braşov Licențiat în fizică-chimie
Numele instituției de învățământ Certificare obținută	Universitatea Politehnică din Timișoara Certificate of Attendance „Atelier demonstrativ de aplicare a cerințelor standardului SR EN ISO 17025:2005 în derularea cercetărilor experimentale în regim acreditat”
Numele instituției de învățământ Certificare obținută	Asociația de Acreditare din România ORGANISMUL NAȚIONAL DE ACREDITARE Certificat de absolvire a cursului “Cerințe ale SR EN ISO/ CEI 17025:2005”
<b>Lucrări publicate în reviste de specialitate: 5 articole cotate ISI, 5 articole indexate BDI; 7 conferințe internaționale.</b>	
Auditor al Sistemului de Management al Calității într-un laborator acreditat/ în proces de acreditare conform standardelor SR EN ISO/IEC 17025:2018 și SR EN ISO 19011:2011	
Responsabil cu Managementul Riscurilor conform standardului 31000:2009 în cadrul Laboratorului Apă Potabilă Compania Apa Braşov S.A.	
Auditor pentru sistemul de management integrat CALITATE-MEDIU-SIGURANȚA ALIMENTULUI conform "Cerințelor standardului SR EN ISO 19011:2015, ISO 14001:2015 și ISO 22000:2005 – Ghid pentru auditarea sistemelor de management"	
23 de diplome și certificări în domeniul activității de laborator (analize fizico-chimice și microbiologice)	



## Catană (căs. Damian) Laura Nicoleta

Nationality: Romanian

[damian.nicoleta@unitbv.ro](mailto:damian.nicoleta@unitbv.ro)

<b>PROFESSIONAL EXPERIENCE</b>	
Water Company Brasov, chemist-responsible physicochemical analyzes, since 1999-present	
Transilvania University of Brasov, Faculty Product and Environment Design, Assistant 2013-2015	
Liceul Hans Mattis-Teutsch Braşov, chemistry teacher, 2017	
<b>EDUCAȚIE ȘI FORMARE PERSONALĂ</b>	
Name of educational institution Role	Transilvania University of Brasov, Faculty Product and Environment Design, Chemistry Department PhD
Name of educational institution Title of qualification awarded	University Politehnica of Bucharest, Faculty of Applied Chemistry and Materials Science, Department of Bioengineering and Biotechnology Master degree
Name of educational institution Title of qualification awarded	Transilvania University of Brasov Licensed in physics chemistry
Name of educational institution Title of qualification awarded	University Politehnica of Timisoara Certificate of Attendance „Demonstrative workshop for the application of the requirements of the standard SR EN ISO 17025: 2005 in carrying out the experimental research under accredited regime”
Name of educational institution Title of qualification awarded	Accreditation Association of Romania NATIONAL ACCREDITATION BODY Graduation certificate “Requirements of SR EN ISO/ CEI 17025:2005”
<b>Publications in specialized journals: 5 ISI articles, 5 BDI articles; 7 international conferences.</b>	
Auditor of the Quality Management System in an accredited laboratory/in accreditation process according to standards SR EN ISO/IEC 17025:2018 și SR EN ISO 19011:2011	
Responsible for Risk Management according to the 31000: 2009 standard in the Drinking Water Laboratory Apa Braşov S.A.	
Auditor for the integrated management system QUALITY- ENVIRONMENT- FOOD SECURITY according to the requirements of the standards "SR EN ISO 19011:2015, ISO 14001:2015 and ISO 22000:2005"	
23 certifications in the field of laboratory activity (physico-chemical and microbiological analyzes)	



Universitatea  
Transilvania  
din Braşov

IOSUD UTBv- SDI- Finalizare teze -Anexa 6 – Model rezumat