

## **NOI MATERIALE CU PROPRIEĂȚI OPTICE PENTRU HÂRTIE SECURIZATĂ**

Cod proiect: PN-III-P2-2.1-PED-2019-4825  
Contract finanțare: 497PED/02/11/2020  
Director proiect: Prof. dr. ing. Teodor Maluțan

### **Raport de activitate științifică 2021-2022**

#### **(a) Rezumat**

Studiile efectuate în etapa finală de derulare a proiectului au vizat atât definitivarea studiilor experimentale pentru elaborarea materialelor fotoluminescente aplicabile în pelicule pe suprafața hârtiei cât și a nanoparticulelor fotoemisive de tip Carbon Dots pentru introducerea în structura hârtiei. Au fost definitive studiile legate de proprietățile fotoluminescente ale polimerilor complecși și a nanostructurilor de tip Carbon Dots, fiind vizate măsurătorile privind timpii de viață a stărilor excitate și parametrii cromatici conform CIE1931.

Au fost elaborate rețetele finale de obținere a polimerilor complecși, fiind urmărite atât maximizarea proprietăților de emisie fotoluminescentă, a gradului de transparență optică cât și a optimizării depunerii pe suprafața hârtiei. Acest ultim aspect a vizat obținerea unei viteze ridicate a procesului de foto-polimerizare după depunerea pe suprafața hârtiei prin “spray coating/jet printing” a amestecului lichid de monomeri complecși, reticulant și fotoinițiator. Au fost efectuate teste de depunere a polimerilor complecși pe suprafața hârtiei, optimizându-se atât configurația amestecului inițial de depunere (monomer complexat, foto-inițiator, reticulant) cât și condițiile de foto-polimerizare. În urma studiilor experimentale efectuate în această etapă au fost obținute elemente de securizare cu o emisie fluorescentă remarcabilă care pot fi facil depuse pe suprafața hârtiei, cu un impact minim asupra caracteristicilor de bază ale acesteia (tușeu, culoare etc). De asemenea rețetele de obținere a elementelor de securizare pot fi ușor implementabile în procesul de fabricație a hârtiilor securizate, costurile suplimentare fiind reduse. Ca urmare a rezultatelor semnificative obținute cu aceste noi elemente de securizare, modul de preparare și rețeta tipică adecvată la aplicarea în domeniul securizării hârtiei au fost descrise și înregistrate într-o propunere de brevet invenție înregistrat la O.S.I.M.( A100554/09.09.2022 )

În cadrul etapei au fost efectuate teste extensive privind introducerea nanostructurilor de tip Carbon Dots în structura de bază a hârtiei, obținându-se astfel hârtii cu elemente de securitate introduse în structura de bază a hârtiei. Eșantioanele de hârtie rezultate evidențiază prezența elementelor de securizare constituite din nanostructurile fluorescente de tip Carbon Dots.

În urma finalizării studiilor aferente proiectului de cercetare au rezultat noi materiale care sunt la dispoziția partenerului industrial și având potențialul de implementare rapidă în procesul de fabricație cu obținerea la scară industrială a hârtiilor securizate.

## **(b) Descriere științifică și tehnică**

În cadrul proiectului au fost dezvoltate elemente de securizare cu proprietăți unice de fluorescență care pot fi aplicate atât pe suprafață cât și în compoziția de bază a hârtiei. Având în vedere multitudinea de abordări privind obținerea hârtiilor cu elemente de securizare, în continuare acestea vor fi prezentate succint, fiind evidențiate (font [albastru](#) în text) cele în care se încadrează noile materiale studiate și optimizate pentru aceste aplicații, dezvoltate în acest proiect.

### **(1) Hârtia securizată**

Falsificarea documentelor reprezintă o formă de fraudă, scopul final fiind furtul de informații. A contraface înseamnă a imita, a realiza replici false ale produsului original. Contrafacerea se manifestă pe scară largă în domeniul documentelor de valoare, a bancnotelor, obiectelor de îmbrăcăminte, încălțăminte, produse farmaceutice, piese auto, electronice, ceasuri, opere de artă etc. Produsele contrafacute au o calitate inferioară și încalcă drepturile de autor și revendicările anumitor brevete. Pentru a combate fenomenul de contrafacere, s-au elaborat și implementat tehnologii de securizare din ce în ce mai sofisticate pentru ca reproducerea hârtiei să fie imposibilă, falsificatorii neavând acces la ea. Hârtia securizată pentru documente poate avea încorporate numeroase elemente de securizare, de tipul:

- amestec de diverse fibre celulozice din lemn, plante anuale, plante tehnice, fibre textile etc.;
- filigran;
- fire de securizare;
- fibre de securizare;
- planșete, doturi, [pigmenți cu emisie în UV, IR](#).

Soluțiile tehnice de realizare a hârtiei pentru documentele cu elemente de securizare pot fi:

- [încorporate în suportul de imprimare](#);
- [aplicate pe suportul de imprimare](#);
- [introduse prin design și imprimare](#).

Încorporarea în suport în timpul procesului de fabricație a unor elemente de securizare este aproape imposibil de contrafacut. În prezent sunt cunoscute două categorii de suporturi pentru tipar: hârtia securizată cu sau fără filigran și suport polimeric de fabricație specială. Pot fi încorporate mai multe tipuri de elemente de securizare care pot fi deschise sau semideschise și închise. Din categoria elementelor semideschise sau deschise fac parte, în cazul hârtiei, filigranul, firul de securitate, fibrele de securitate, iar în cazul suportului polimeric fereastra transparentă, elementul de embosing, imaginea de filigran. Principalele sortimente de hârtie securizată și elemente de securizare sunt:

#### *Hârtie cu microfibre magnetice*

Într-o organizație informațiile confidențiale/clasificate pot fi stocate și/sau circula pe suport magnetic (hard-disc, server, CD, DVD, memory stick) sau pe suport hârtie. Dacă pentru informațiile pe suport magnetic există protocoale și proceduri IT, bine puse la punct, s-a constatat că suportul hârtie a rămas totuși foarte vulnerabil. Principala vulnerabilitate care este exploatată în acest caz de infractori este faptul că hârtia utilizată de cele mai multe ori este o hârtie obișnuită de birou.

Echipamentele de copiere, imprimare, scanare sau distrugere nu fac diferența dintre un tip de hârtie sau altul. Hârtia are înglobată în structură o anumită cantitate de microfibre magnetice cu dimensiuni și caracteristici magnetice bine precizate, și care pastrează în același timp toate caracteristicile specifice unei hârtii de birou (gramaj, grosime, netezime, grad de alb, capacitate de tipărire). Deoarece microfibrele sunt distribuite uniform și orientate aleatoriu în toată masa colii și pe ambele suprafețe, este practic imposibil să fie îndepărtate fără a distruge hârtia și a o face astfel inutilizabilă sau ilizibilă.

#### *Hârtie cu fibre fluorescente /fibre securizate*

Hârtia este securizată prin introducerea în structura acesteia a fibrelor de securizare care pot avea caracteristici specifice cum ar fi: grosimea, lungimea, culoarea, activitatea UV/IR conform cerinței clientului. Diversitatea caracteristicilor face ca hârtia personalizată pentru client să fie specifică și tentativele de contafacere descurajate.

După comportamentul fibrelor în spectrul vizibil, UV și IR se deosebesc:

- fibre vizibile numai în lumina naturală
- fibre vizibile numai în UV
- fibre vizibile atât în lumina naturală cât și în UV
- fibre cu luminiscență în IR
- fibre vizibile atât în lumina naturală cât și în IR
- fibre vizibile în lumina naturală, UV și IR
- fibre vizibile la 3 lungimi de undă în UV
- fibre multicolore (tip rainbow)

Fibrele de securizare pot fi utilizate ca elemente unice sau combinate cu alte elemente de securizare.

#### *Hârtie cu DOT-uri*

Pigmenții/dot-urile de securizare pot avea caracteristici ca: dimensiunea, culoarea, activitatea UV conform cerinței clientului. După comportamentul pigmentilor/dot-urilor în spectrul vizibil, UV și IR avem: dot-uri vizibile numai în lumina naturală sau UV; dot-uri vizibile atât în lumina naturală cât și în UV; dot-uri cu emisie în IR; dot-uri vizibile la 3 lungimi de undă UV; dot-uri termocromice.

#### *Hârtie cu protecție chimică*

Acest tip de hârtie utilizează ca element de securizare protecția chimică, în sensul că, în momentul în care hârtia intră în contact cu o substanță chimică, pe locul respectiv apare în mod ireversibil o pată de culoare care evidențiază tentativa de fraudă sau contrafacere. Protecția chimică poate fi: reacție de culoare la acizi; reacție de culoare la baze; reacție de culoare la oxidanți

#### *Hârtie cu fir de siguranță inserat continuu*

Hârtia este securizată prin încorporarea în structura sa a unul sau mai multe fire de siguranță. Un fir de siguranță este o bandă (din plastic, metalică sau din alt material) încorporată în suport în cursul fabricării hârtiei pentru a constitui un element de securitate suplimentar. Există o gamă largă de fire de siguranță, de la benzi laminate din polimeri, acoperite cu metal, colorate și microimprimate, până la fire foarte complexe care pot fi citite cu ajutorul dispozitivelor speciale, de exemplu fire de siguranță personalizate magnetice sau holografice.

### ***Hârtie cu folie holografică în bandă continuă cât și ca timbru aplicat***

Folia holografică împreună cu alte elemente de securizare din hârtie sau tipar asigură un nivel ridicat de protecție împotriva contrafacerilor. Modelul folosit pentru imprimarea foliei holografice este la alegerea clientului, fiind unic și exclusiv. Hârtia poate să conțină pe lângă folie holografică și alte elemente ca fibre colorate și fluorescente, filigran, microfir magnetic etc.

*Elementele de securizare folosite în prezent sunt scumpe, iar pentru obținerea hârtiilor sunt necesare mașini de hârtie speciale sau dotate cu echipamente care să permită încorporarea în hârtie a elementelor de securizare. Din aceste motive, prețul hârtiei securizate este ridicat. În prezentul proiect se prezintă o metodă nouă de securizare a hârtiei care utilizează compuși de securizare originali, sintetizați astfel încât hârtia să poată fi fabricate pe mașinile de hârtie obișnuite.*

#### ***Metode de securizare a hârtiei***

Hârtia și produsele din hârtie fac parte din grupa materialelor cu o largă utilizare în societate, cu un rol semnificativ în toate domeniile de activitate. Mai întâi de toate, importanța deosebită a acestui produs derivă din faptul că hârtia reprezintă suportul folosit în transmiterea și stocarea informațiilor generale. Rolul acesteia se amplifică și mai mult, atunci când informațiile imprimate sunt de interes economic și/sau social. Este cazul hârtiilor securizate destinate realizării documentelor de valoare care fac parte din grupa hârtiilor speciale și deși cantitativ au o pondere redusă în producția mondială de hârtii și cartoane, acestea au o importanță economică deosebită și un anumit rol personal și social bine definit. Elementele de securizare au o varietate de structuri și forme, capabile să dezvolte multiple proprietăți oferind posibilități nelimitate de aplicare. Pentru fiecare sortiment de hârtie care necesită protecție sunt selectate elementele și metodele de securizare care să asigure un nivel de protecție adecvat. Elementele de securizare pot fi clasificate astfel [1]:

- Elemente deschise sau vizibile cu ochiul liber fără ajutorul nici unui instrument sau echipament de verificare – tip overt;
- Elemente semideschise sau vizibile numai cu ajutorul unor instrumente simple (lupă, lampă UV, detector de cerneală magnetică) – tip covert;
- Elemente închise sau ascunse care sunt cunoscute numai de către emitenți și detectate numai cu ajutorul unor echipamente speciale - tip forensic .

Metodele de securizare utilizate în obținerea sortimentelor de hârtii speciale pot fi [2]:

1. Metoda prin **încorporare** în suportul papetar;
2. Metoda prin **aplicare** pe suportul papetar;
3. Metoda prin design și imprimare.

Suportul de imprimare folosit la producerea documentelor securizate constituie un element extrem de important datorită tehnologiilor speciale utilizate la fabricarea sa. Încorporarea în suport, în timpul procesului de fabricație a unor elemente de securitate este aproape imposibil de contrafăcut. În prezent, în lume și în țara noastră, se folosesc două mari categorii de suporturi de securizare:

- Suportul papetar;
- Suportul polimeric de fabricație specială.

Fiecare dintre cele două categorii de suporturi de securizare permit introducerea de elemente de securitate deschise, semideschise sau închise. Cele mai importante și utilizate elemente de securitate încorporate în suportul de securizare sunt cele deschise sau semideschise: filigranul, firul de securitate, fibrele de securitate, tagganți, pigmenți, – în cazul suportului papetar, respectiv fereastra transparentă, elementul de embosing, imaginea de filigran – în cazul suportului polimeric [3]. Observăm că suportul papetar are avantajul obținerii din materii prime naturale regenerabile și poate fi securizat cu mai multe elemente de securitate.

## ***(2) Tehnici de securizare a hârtiei***

Securizarea suportului papetar începe odată cu procesul de fabricație: tipul materiilor prime fibroase folosite, compoziția și gradul de prelucrare determină proprietăți și caracteristici unice produsului papetar fabricat. Utilajele folosite în procesul de fabricație, în special mașina de hârtie își pune amprenta de unicitate asupra suportului papetar final – hârtia. Aceste caracteristici conferite hârtiei în procesul de fabricație sunt greu de imitat. În afară de aceste tehnici folosite uzual în procesul de fabricație se utilizează tehnici suplimentare folosind elemente de securizare introduse în diferite etape ale procesului de fabricație pentru a conferi hârtiei grade ridicate de securitate. Principalele tehnici folosite pentru securizarea suportului papetar destinat tiparului de securitate sunt prezentate pe scurt în continuare.

### *Compoziția fibroasă*

Este cunoscut faptul că fiecare sortiment de hârtie se realizează cu o anumită compoziție fibroasă care să asigure caracteristicile de calitate și securitate dorite. În acest sens, compoziția fibroasă a unei hârtii va fi de cele mai multe ori constituită din două sau trei sortimente de celuloză: o celuloză din foioase, una din rășinoase și eventual celuloza din bumbac sau plante anuale (kenaf, stuf, cânepa, etc). Compoziția fibroasă se constituie în element de securizare prin componența procentuală între tipurile de celuloză cât și prin gradul de măcinare al celulozelor, deținute doar de fabricant [4]. Analiza microscopică calitativă a produselor finite – hârtii securizate- ajută la identificarea compoziției fibroase cu ajutorul reacțiilor de culoare și identificarea naturii materialului fibros cu ajutorul caracteristicilor morfologice. Analiza microscopică cantitativă ajută la determinarea dimensiunilor elementelor anatomice și a proporției în masă a diferitelor semifabricate fibroase din compoziția produselor finite [5].

### *Colorarea hârtiei - un element de securizare*

Colorarea hârtiei este un proces la fel de vechi ca și fabricarea acesteia, avându-și originea în antichitate, când se foloseau substanțe colorate extrase din plante. Dezvoltarea coloranților de sinteză care începe cu descoperirea indigoului și apoi a fucsinei, a condus la diversificarea aplicațiilor în industria produselor papetare. *Colorarea hârtiei*, adică obținerea unei nuanțe exacte și uniforme, este una dintre cele mai dificile operații la fabricarea hârtiei. Dificultățile sunt provocate, în principal, de diferențele mari între nuanțele și capacitățile de colorare ale componentelor pasteii și de variația calității apei din circuitul de fabricație (apa proaspătă și apa recirculată).

*Nuanțarea hârtiei* este o altă particularitate tehnologică a procesului de colorare a hârtiei. Necesitatea obținerii unor hârtii mai albe a dus în primul rând la îmbunătățirea procesului de înălbire a celulozei, iar în al doilea rând, la folosirea unor metode artificiale de creștere a gradului de alb. Acestea din urmă constau în folosirea coloranților albastru sau violet, pentru compensarea nuanței galbene a celulozei înălbite sau a agenților optici pentru înălbire. Atât colorarea, cât și nuanțarea hârtiei se pot realiza prin două procedee [3]:

- colorarea în masă este procedeul clasic și cel mai frecvent aplicat în industria hârtiei și constă în introducerea coloranților sub formă de soluție sau de dispersie în pastă, înainte de lansare pe sita mașinii de hârtie;
- colorarea la suprafață se realizează prin introducerea colorantului la presade în cleiere, deci pe mașina de fabricație, sau ca fază separată pe mașini speciale de tratare la suprafață a hârtiei.

Coloranții sunt substanțe care datorită compoziției și/sau structurii chimice au capacitatea de a colora alte materiale. Producătorii de hârtie utilizează o gamă largă de coloranți: pigmenți coloranți, coloranți acizi, bazici și direcți. Dintre aceștia, coloranții direcți sau substantivi colorează nemijlocit celuloza într-un domeniu larg de pH. În același timp, colorarea hârtiei poate fi considerată și ca un element de securizare a hârtiei, mai ales atunci când aceasta este combinată și cu alte elemente, conținute în hârtia suport sau în modelul de tipar realizat [6]. În acest scop hârtia poate fi nuanțată în culori pastel slabe care facilitează descoperirea unor falsuri. Ideea colorării hârtiilor, ca element de securizare a hârtiilor, devine și mai interesantă, atunci când producătorul de hârtii securizate realizează anumite nuanțe proprii de culoare care sunt mai greu de imitat. Pe de altă parte, nuanțele de culoare poartă amprenta instalației de obținere a hârtiei, în special, formarea acesteia și gradul de recirculare a apelor grase. La acestea se adaugă specificul fiecărui producător de hârtie, privind caracteristicile materialelor folosite și rețeta propriu-zisă de fabricație.

#### *Pigmenți fluorescenți*

Fluorescența este proprietatea pe care o au unele substanțe de a emite radiații în domeniul vizibil, cât timp sunt expuse la radiații ultraviolete. Având această proprietate, pigmenții fluorescenți pot fi folosiți cu succes la fabricarea unor sortimente de hârtii securizate. Introduși în compoziția hârtiei, devin vizibili la lumina ultravioletă pe care o transformă în radiații galbene. Pe lângă proprietatea de fluorescență, pigmenții se caracterizează și prin distribuție granulometrică. Efectul de fluorescență sub forma de puncte distincte în foaia de hârtie se caracterizează prin: dispersia relativ uniformă în toată masă hârtiei, cantitatea de pigment utilizată și granulometria pigmentului [7].

#### *Fibre marcate*

Fibrele marcate sunt fibre colorate cu proprietăți diferite după cum urmează [6]:

- fibre colorate vizibile numai în lumina obișnuită a zilei;
- fibre fluorescente vizibile numai în radiațiile UV;
- fibre vizibile atât la lumina zilei cât și în radiațiile UV.

Fibrele marcate sunt încorporate în pasta de hârtie, la diferite concentrații, densitatea lor în foaia de hârtie stabilindu-se de către fabricantul de hârtie, arbitrar sau la înțelegere cu utilizatorul hârtiei. În masa hârtiei, fibrele marcate au, de obicei, o așezare haotică. Lungimea fibrelor poate fi foarte

diferită, în ultimul timp preferându-se fibre cu lungimi de 5-8 mm și cu realizarea unor densități mai mici în foaia de hârtie .

#### *Compuși cu reacții de culoare*

În vederea verificării autenticității unor documente precum și pentru a le proteja împotriva tentativelor de ștergere, pe cale chimică, în pasta de hârtie se pot doza anumite substanțe cunoscute sub denumirea de produși „tals” – indicatori de securizare. Când hârtia vine în contact direct cu una sau mai multe substanțe de atac, determină indicatorul de securizare din hârtie să reacționeze prin punerea în evidență a culorii specifice substanței, corespunzătoare următoarelor grupe [8,9]:

- agenți oxidanți – compuși pe bază de clor;
- soluții alcaline (baze);
- soluții acide (acizi);
- solvenți.

#### *Elemente inteligente de securizare*

Aceste elemente, sunt confecționate din diferite materiale, capabile să dezvolte multiple proprietăți, electrice, magnetice sau de alt tip și oferă posibilități multiple de detecție. Pot fi confecționate într-o gamă largă de dimensiuni, fire (cu lungimea 5 – 15mm) sau benzi (cu lățime de la 0,4 mm la 10 mm), metalice sau din material plastic acoperit cu metal, tipărit sau colorat cu diferiți pigmenți.

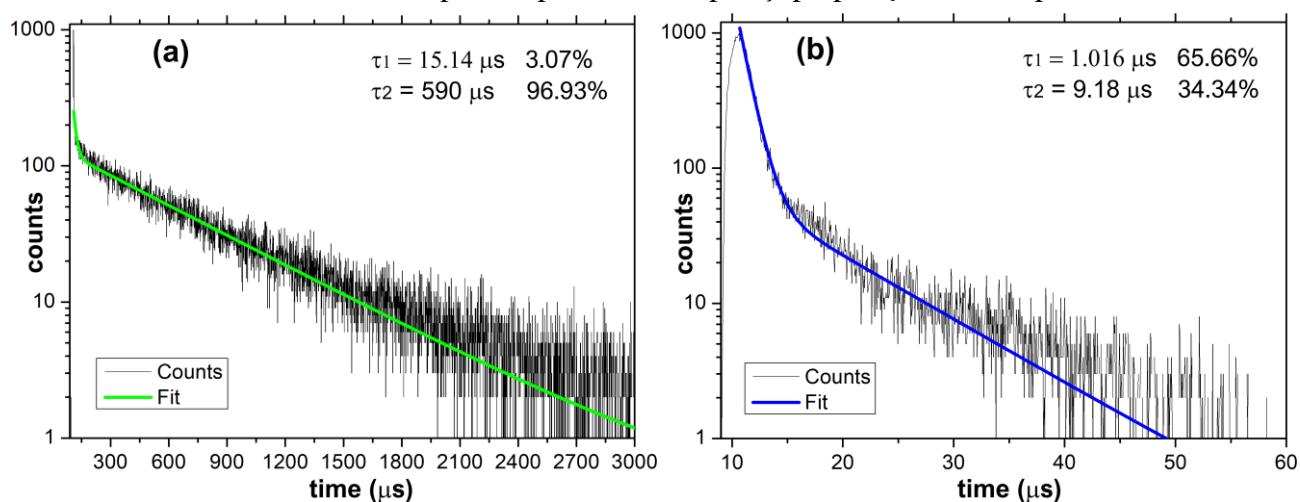
*Firele feromagnetice* sunt materiale compozite alcătuite dintr-un miez metalic și un înveliș de sticlă. Caracteristicile celor două materiale conferă acestora proprietăți deosebite. Prin înglobarea microfivelor feromagnetice într-o matrice fibroasă celulozică se urmărește obținerea unui nou element de securizare a hârtiei [10,11].

*Microparticule, nanoparticule* având „specializări” diferite în ceea ce privește aportul adus la securizarea unei hârtii. Microparticulele pot fi de natură minerală sau organică a căror funcție, ca element de securitate, este asigurată de compatibilitatea lor și randamentul de retenție în compoziția hârtiei, de culoarea pe care o prezintă în domeniul vizibil și de prezentarea fenomenului de fluorescență în prezența radiațiilor UV. O altă grupă nouă de microparticule, care de asemenea pot fi introduse în structura hârtiei sunt pulberile magnetice fluorescente. Spre deosebire de prima categorie de microparticule, pulberile magnetice fluorescente mai vin în plus cu o proprietate care poate fi ”speculată” în procesul de securizare a hârtiei și anume – proprietățile magnetice ale acestora care pot fi validate electronic cu ajutorul unui echipament de detecție, specializat în acest sens. O altă grupă de microparticule este reprezentată de microparticule inteligente de tip MHC (metalice holografice codate). Aceste elemente metalice holografice au dimensiunile cuprinse între 50 nm și 1mm și se amplasează pe una dintre suprafețele hârtiei. Conțin un substrat cu o structură de difracție în relief – o imagine holografică, iar printr-o deschidere a elementului metalic (decuparea suportului metalic) se inscripționează un cod alfanumeric sau geometric de autentificare. Elementele de codare a microparticulei inteligente pot fi identificate cu ajutorul unei lupe sau a unui microscop [12,13].



### (3) Elemente de securizare fluorescente aplicabile pe suprafața hârtiei, dezvoltate în cadrul proiectului (continuare Etapa 2020-2021)

În această etapă au fost finalizate studiile asupra materialelor polimerice cu emisie intens fluorescentă în cele trei culori de bază (RGB), ale spectrului vizibil și având un grad de transparență optică ridicată în condiții normale de iluminare ambientală și care pot fi depuse pe suprafața hârtiei prin tehnici de spray coating. Au fost finalizate investigările privind proprietățile de emisie fluorescentă prin studierea timpilor de viață a stărilor excitate și obținerea parametrilor cromatici de emisie. Aceste caracteristici sunt importante din perspectiva utilizării ca elemente de securizare deoarece conferă proprietăți particulare de emisie fluorescentă, fiind astfel elemente suplimentare de identificare. În Figura 1(a,b) sunt prezentate rezultatele înregistrate la măsurarea timpilor de viață a stărilor excitate în cazul celor 3 tipuri de polimeri complecși preparați în cadrul proiectului.



**Figura 1.** Timpii de viața a stărilor excitate înregistrate în cazul (a) polimerilor complecși Poli-HEA-Eu(III) și Poli-HEA-Tb(III) și (b) în cazul Poli-HEA-Y(III)

În cazul polimerilor complecși Poli-HEA-Eu(III) și Poli-HEA-Tb(III), emisia fluorescentă (roșu, respectiv verde – *Raport Stiintific Et. 2021*) apare ca urmare a tranzițiilor radiative specifice cationilor Tb(III) și Eu(III) sensibilizate prin transferul energetic de la ligand, se obține un timp de viață dominant cu o valoare relativ ridicată situată în domeniul sutelor de microsecunde  $\tau_2=590\mu\text{s}$  (96.93%), specifică tranzițiilor radiative care apar în cazul acestor cationi [14]. Timpul de viață  $\tau_1=15.14\mu\text{s}$  (3.07%) se datorează cel mai probabil relaxarilor radiative apărute la nivelul ligandului.

Timpii de viață înregistrați pentru Poli-HEA-Y(III) (emisie fluorescentă albastră – *Raport Stiintific Et. 2021*) diferă semnificativ față de Poli-HEA-Eu(III) și Poli-HEA-Tb(III). Astfel, ca și în cazul anterior, au fost înregistrați de asemenea doi timpi de viață distincți dar, valorile acestora sunt semnificativ mai mici și se datorează mecanismului diferit de emisie. În acest caz emisia apare ca urmare a influenței cationului Y(III) asupra stărilor excitate ale ligandului. Ambele valori  $\tau_1=1.016\mu\text{s}$  (65,66%) și  $\tau_2=9.18\mu\text{s}$  (34,34%) se datorează relaxarilor radiative care apar în grupele funcționale ale ligandului influențate de prezența ionului Y(III).



În Figura 2, sunt prezentați parametrii cromatici a emisiei fluorescente înregistrați pentru fiecare dintre cei trei polimeri complecși preparați (a): Poli-HEA-Eu(III); (b): Poli-HEA-Tb(III) și (c): Poli-HEA-Y(III) conform standardului CIE1931. Parametrii cromatici obtinuti în cazul Poli-HEA-Eu(III) și Poli-HEA-Tb(III) se datorează peak-urilor înguste de emisie specifice tranzițiilor radiative ale ionilor Eu(III) și Tb(III) având o puritate spectrală ridicată (*Raport Stiintific Et. 2021*). În cazul polimerului complex Poli-HEA-Y(III) emisia în zona albastră se datorează relaxarilor radiative survenite în urma excitării diverselor grupe funcționale din structura monomerului, influențate de

prezența cationului Y(III), peak-ul de emisie fiind unul de bandă largă și dependent de lungimea de undă a radiației de excitare (*Raport Stiintific Et. 2021*). Parametrii cromatici înregistrați și timpii de viață a stărilor excitate sunt specifici fiecăruia dintre cei trei polimeri complecși preparați, având caracteristica unei „amprente” care în acest mod oferă un element de securizare suplimentar.

### 3.2. Teste efectuate pe suport de hârtie

Testele efectuate în laborator și la agentul economic au evidențiat rezultate remarcabile atât în privința performanțelor elementelor de securizare cât și implementării facile a rețetelor de obținere, aplicării pe suportul papetar și a fixării prin fotopolimerizare. În Figura 3, sunt prezentate rezultatele acestor teste efectuate pe o serie de suporturi papetare realizate după formulări tipice.

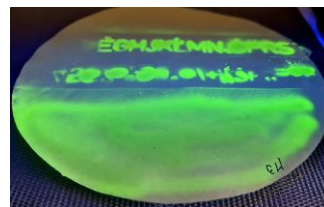


Suport de hârtie cu depunere „spray coating” Poli-HEA-Eu(III) expus la sursa UV

Suport hârtie cu depunere „spray coating” de polimeri complecși fluorescenți în condiții de iluminare ambientală



Figura 3



Suport de hartie cu depunere „spray coating” Poli-HEA-Tb(III) expus la sursa UV

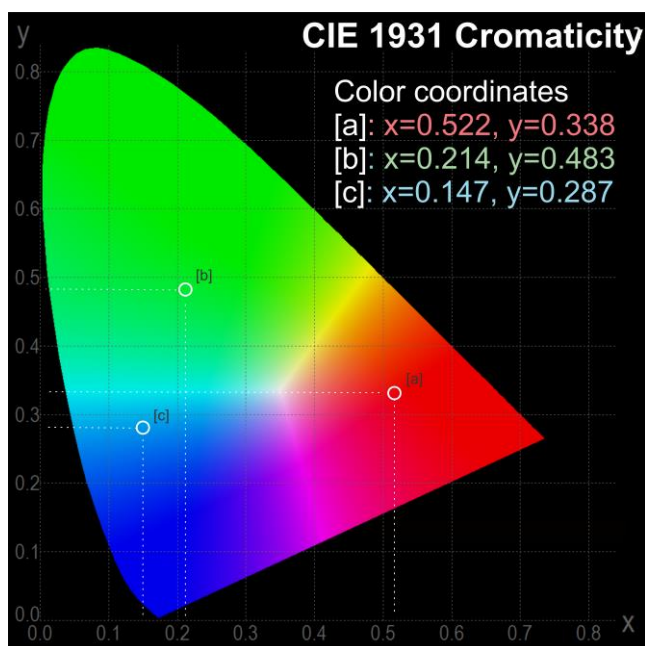
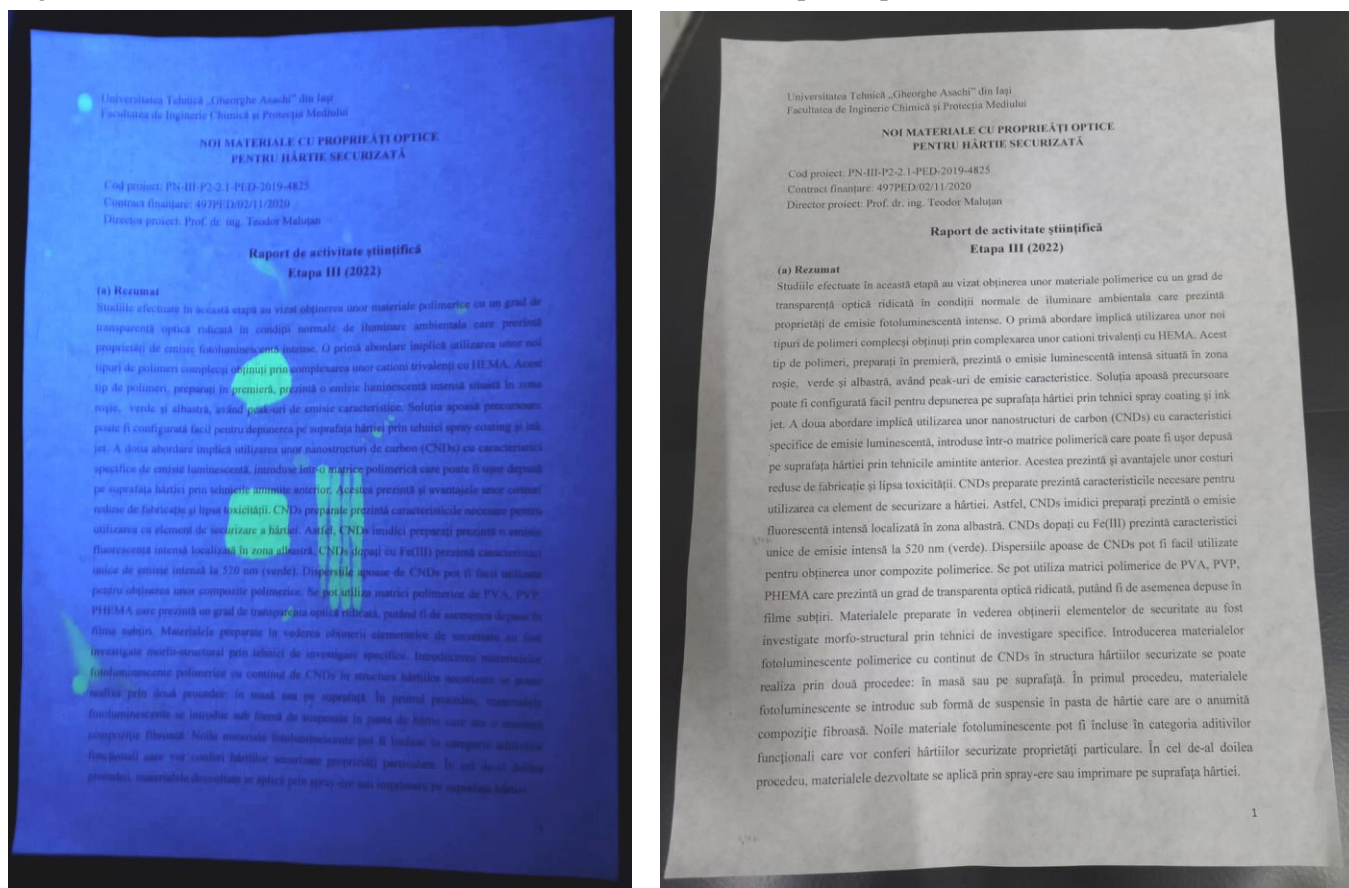


Figura 2. Parametrii cromatici inregistrați pentru polimerii complecși

Depunerea straturilor subțiri de polimeri complecși fluorescenți nu influențează caracteristicile de bază ale suportului de hârtie pe care sunt depuse. Prin expunerea la o sursă UV, comun utilizată pentru verificarea documentelor, marcajele și configurația în care a fost efectuată depunerea devin vizibile prin emisia fluorescență intensă. În funcție de modelul dorit, pot fi combinate cele trei culori de bază RGB, obținându-se marcaje de securizare complexe. Depunerea poate fi realizată în mod facil prin „spray coating” utilizând șabloane specifice pentru fiecare dintre polimerii complecși depuși (cu emisia fluorescență specifică). Pentru obținerea unor elemente de securizare cu complexitate ridicată, rețeta elaborată în cadrul proiectului poate fi implementată pentru aplicarea pe suport de hârtie prin tehnici „jet printing” utilizând un sistem dotat cu capuri de imprimare piezoelectrice.

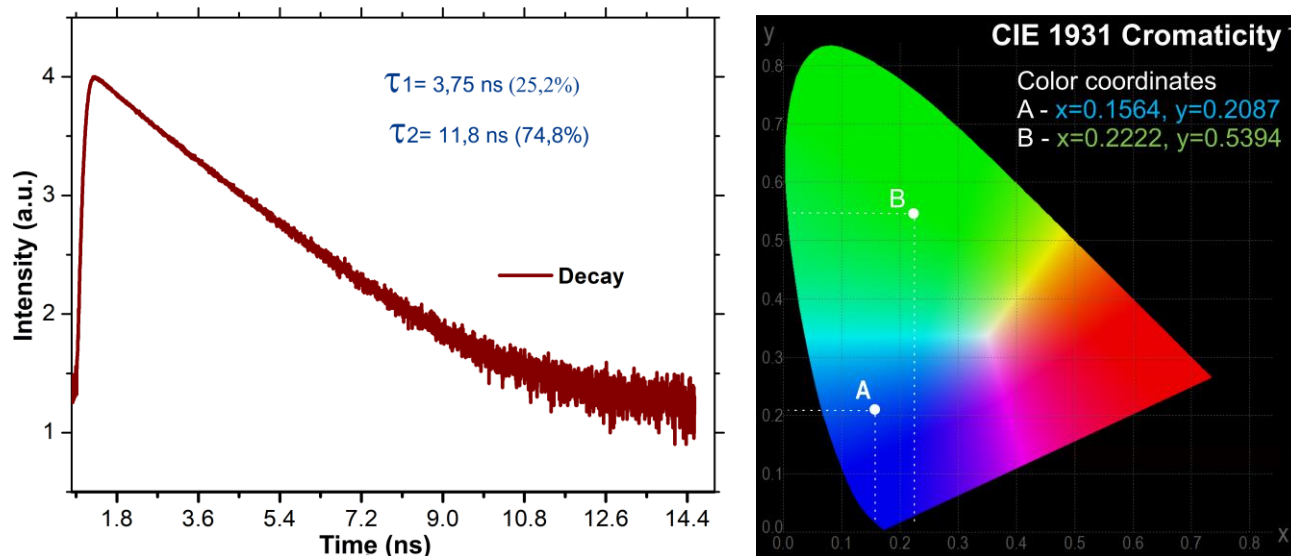
În Figura 4, este prezentat un suport de hârtie format A4, pe care a fost depus în prealabil în strat subțire polimerul complex Poli-HEA-Tb(III), fiind ulterior imprimată text cu ajutorul unei imprimante laser obișnuite. După cum se poate remarca, trecerea prin sistemul de imprimare cu laser nu influențează negativ stratul subțire fotoemisiv, emisia fluorescență fiind intensă prin expunerea la o sursă UV obișnuită.



**Figura 4.** Hârtie format A4, securizată cu complexul polimeric Poli-HEA-Tb(III) imprimată laser în condiții de iluminare cu sursă UV și ambientală

**(4)Elemente de securizare fluorescente pe bază de nanostructuri de tip Carbon Dots introduse în structura hârtiei, dezvoltate în cadrul proiectului** (continuare Etapa 2021)

În această etapă au fost finalizate studiile legate de proprietățile de emisie fluorescentă și introducerii nanostructurilor de tip Carbon Dots în structura de bază a hârtiei. Au fost continuate investigările privind proprietățile de emisie fluorescentă ale acestor nanostructuri prin studierea timpilor de viață a stărilor excitate și obținerea parametrilor cromatici de emisie. Testele au fost efectuate cu ambele tipuri de nanostructuri de carbon, Carbon Dots, elaborate și utilizate în cadrul proiectului. Astfel, au fost investigate și testate nanostructuri Carbon Dots, preparate din N-Hidroxițialimida dopate cu Fe(III). În Figura 5(a,b), sunt prezentate rezultatele investigării timpilor de viață a stărilor excitate și a parametrilor cromatici conform standardului CIE1931.



**Figura 4.** Timpii de viață a stărilor excitate (stânga) și parametrii cromatici (dreapta), înregistrați pentru Carbon Dots dopati cu Fe(III)

Timpii de viață a stărilor excitate sunt situați în domeniul nanosecundelor. Cele două valori înregistrate  $\tau_1=3,75 \text{ ns}$  (25,2%) și  $\tau_2=11,8 \text{ ns}$  (74,8%) se datorează unor relaxări radiative specifice unor grupe funcționale distincte, cel mai probabil localizate la suprafața miezului grafitic. Parametrii cromatici înregistrați sunt dependenți de starea în care se regasesc nanostructurile de tip Carbon Dots. În stare uscată emisia este localizată în zona albastră a spectrului vizibil, iar în cazul în care se află în mediu apos (mediu umed) emisia virează în zona verde a spectrului vizibil. Prin introducerea în structura de bază a hârtiei, acest comportament este menținut, ceea ce conferă hârtiei proprietăți unice de securizare. Astfel, un posibil mod de verificare este expunerea la vapori de apă care va conduce la apariția unei dominante verzi de culoare la expunerea UV.

#### 4.1. Studiu experimental privind introducerea nanostructurilor de tip Carbon Dots în structura hârtiei

Pentru realizarea studiului experimental au fost utilizate nanostructuri de tip Carbon Dots dopate cu Fe(III), obținute conform procedurii descris în *Raportul Științific Et. 2021*. Au fost utilizate dispersii apoase de Carbon Dots dopate Fe(III) și compozite polimerice în stare lichidă obținute prin dizolvarea unei cantități de poli-alcool vinilic (PVA) în dispersia apoasă inițială care conține Carbon Dots-Fe(III). Adăsurile de PVA permit o mai bună compatibilizare cu operațiile specifice de fabricare a hârtiei și obținerea unor caracteristici îmbunătățite. Datorită faptului că PVA este hidrosolubil, proprietățile optice ale Carbon Dots-Fe(III) rămân neschimbate (virarea emisiei fluorescente albastru-verde în prezența apei)

Hârtia securizată care include nanostructuri de tip Carbon Dots s-a obținut folosind un micropilot de hârtie alcătuit din echipamente pentru măcinarea fibrelor celulozice, destrămarea și omogenizarea pastei celulozice, un formator de foi pe cale umedă și un uscător de foi sub vid.

##### *Modelul experimental, etape, descriere*

Modelul experimental a constat din următoarele etape: prepararea pastei fibroase; pregătirea dispersiei apoase de Carbon Dots (sau dispersie apoasă și PVA); dozarea componentelor pastei de hârtie; formarea umedă a hârtei; uscarea hârtei și analiza probelor, În Tabelul 1, se prezintă etapele modelului experimental.

**Tabel 1** Etapele modelului experimental

| <b>Etapa</b> | <b>Denumirea etapei</b>                     | <b>Operatii si parametri</b>   |
|--------------|---|--|
| 1            | Prepararea pastei fibroase                  | Măcinarea fibrelor celulozice; destrămarea în apă a celulozei; reglarea consistenței pastei fibroase;                |
| 2            | Pregătirea dispersiei apoase de Carbon Dots | Conform procedurii detaliat în <i>Raportul Științific Etapa 2021</i>   |
| 3            | Dozarea componentelor pastei de hârtie      | Dozarea suspensiei fibroase și soluției cu compusul activ; amestecarea și omogenizarea suspensiei fibroase           |
| 4            | Formarea umedă a hârtei                     | Formarea hârtiei pe cale umedă prin filtrare și deshidratare pe sită calibrată                                       |
| 5            | Uscarea hârtei și analiza probelor          | Uscarea hârtiei la 80°C și sub vid<br>Determinarea caracteristicilor de rezistență și optice ale mostrelor de hârtie |

În prima etapă, celuloza sulfat albită de rășinoase (cel mai răspândit sortiment de celuloză folosit la fabricarea hârtiei) s-a măcinat în moara Jokro la consistența de 6% până la un grad de măcinare de 28 grade SR (Schopper-Riegler), conform standardului SR EN 6095/3. Celuloza măcinată s-a destrămat pentru desfacerea aglomerarilor de fibre într-un destrămat de mare intensitate cu agitator la 3000 rot/min. Măcinarea fibrelor a avut scopul să mărească suprafața specifică a fibrelor celulozice, astfel încât hârtia să aibă caracteristici de rezistență ridicate. Totodată, mărirea suprafeței specifice intensifică adsorbția componentului activ de securizare pe suprafața fibrelor. Pasta fibroasă destrămată a fost adusă la consistența cerută de operația de dozare a componentelor.

Etapa a doua a modelului experimental a constat în pregătirea soluției care conține compusul activ de securizare a hârtiei. A fost preparată dispersia apoasă de Carbon Dots-Fe(III), conform procedurii detaliate în *Raportul Științific Etapa 2021*. De asemenea au fost preparate dispersii apoase ale Carbon Dots-Fe(III), în care a fost dizolvat PVA (10-15% wt).

În etapa a treia s-a procedat la dozarea componentelor în vederea obținerii suspensiei fibroase din care se formează hârtia. S-au măsurat volumele de suspensie fibroasă și de soluție cu compusul activ, care s-au amestecat sub agitare. Amestecul s-a menținut sub agitare cca. 10 min. pentru omogenizare și pentru finalizarea adsorbției componentului activ pe fibrele celulozice.

În etapa a patra s-a obținut hârtia în stare umedă. Porțiuni măsurate de suspensie fibroasă s-au introdus în formatorul Rapid- Koethen în care s-au format foile de hârtie umedă folosind o sită calibrată. Foile de hârtie s-au format prin filtrarea și deshidratarea în regim controlat a suspensiei fibroase. Operațiile s-au desfășurat conform standardului SR EN 6095/3.

În ultima etapă, hârtia umedă s-a uscat folosind un uscător sub vid. Foile umede au fost preluate cu ajutorul unor coli de preluare și introduse într-un uscător la temperatura de 80°C și sub vid de 700 mmHg. Hârtiile obținute au fost condiționate și au fost analizate pentru determinarea caracteristicilor de rezistență (SR EN 1924) și proprietăților optice (ISO 2470/1999).

În cadrul proiectului au fost realizate două serii de experimente:

#### *Experimentul nr. 1*

**Materiale:** celuloză sulfat albită de rășinoase; dispersia apoasă Carbon Dots(GreenDots-Fe,120 mL). Celuloza (32 g a.u.) s-a măcinat în moara Jokro (conform SR EN 25264-3) timp de 15 min. la consistența de 6%, pâna la gradul de măcinare de 28° SR (Schopper-Riegler). Celuloza măcinată s-a transformat în foi de hârtie cu masa de 80 g/m<sup>2</sup> pe formatorul Rapid-Koethen (conform SR EN 6095/3).

S-au efectuat două serii de experimentări: o probă martor (fără substanța de adaos) și proba activă la care în suspensia celulozică s-a adăugat soluția cu conținut de fier (120 mL în 1L suspensie care a conținut 20 g celuloză măcinată). Foile s-au format imediat după adăugarea soluției și omogenizare.

Au fost formate un număr de foi de hartie: 5 pentru proba martor și 7 pentru proba activă. Foile au fost analizate pentru determinarea caracteristicilor de rezistență și proprietăților optice

#### *Experimentul nr. 2*

**Materiale:** celuloză sulfat albită de rășinoase; dispersia apoasă de Carbon Dots cu conținut de PVA, (cod CD<sub>S</sub> – PVA, 60 mL)

Celuloza (16 g a.u.) s-a măcinat în moara Jokro (conform SR EN 25264-3) timp de 15 min. la consistența de 6%, pâna la gradul de măcinare de 28° SR (Schopper-Riegler). Celuloza măcinată s-a transformat în foi de hartie cu masa de 80 g/m<sup>2</sup> pe formatorul Rapid-Koethen (conform SR EN 6095/3). S-au format 7 foi de hartie (proba activă) la care în suspensia celulozică s-a adăugat soluția cod CD<sub>S</sub> - PVA (60 mL) în 1L suspensie fibroasă care a conținut 20 g celuloză măcinată. Foile de hârtie s-au format imediat după adăugarea soluției și omogenizare.

Hârtiile de la ambele probe au fost analizate pentru determinarea caracteristicilor de rezistență (SR EN 1924) și proprietăților optice (ISO 2470/1999).

#### *Rezultate și discuții*

Foile de hârtie s-au obținut dintr-o suspensie celulozică diluată (20 g celuloză a.u la 1 L suspensie) în care s-a adăugat sub agitare soluția Green Dots (proba 1), respectiv soluția Carbon Dots-(Fe(III) – PVA (proba 2). Adăugarea soluției Green Dots a determinat colorarea vizibilă a suspensiei în galben-marونی, culoare care s-a transferat foilor de hârtie. Aceasta dovedește că substanța activă din soluția Green Dots s-a adsorbit pe fibrele celulozice și a determinat scăderea accentuată a gradului de alb al hârtiei, comparativ cu proba martor. Folosirea soluției Carbon Dots-(Fe(III) – PVA nu a determinat reducerea vizibilă a gradului de alb al foilor de hârtie. Caracteristicile de rezistență și proprietățile optice ale probelor de hârtie sunt prezentate comparativ în Tabelul 2.

**Tabelul 2** Caracteristicile de rezistență și proprietățile optice ale probelor de hârtie obținute cu substanțele de adaos Green Dots (proba 1) și CD<sub>s</sub> – PVA (proba 2).

| <b>Nr. probă</b>                | <b>Indicele de tracțiune, N.m/g</b> | <b>Indicele de plesnire, kPa.m<sup>2</sup>/g</b> | <b>Gradul de alb, %</b> | <b>Opacitatea, %</b> |
|---------------------------------|-------------------------------------|--|-------------------------|----------------------|
| Martor                          | 85.0                                | 1.80   | 80.0                    | 88.0                 |
| Proba 1 (Green Dots)            | 81.0                                | 1.50   | 55.7                    | 92.3                 |
| Proba 2 (CD <sub>s</sub> – PVA) | 84.5                                | 1.65   | 78.1                    | 88.2                 |

Din Tabelul 2, rezultă că folosirea dispersiilor apoase de Carbon Dots determină reducerea caracteristicilor de rezistență a hârtiei, în mod diferit, funcție de natura substanței. În cazul tratării cu soluția Green Dots, reducerea este accentuată, atât privind indicele de tracțiune cât și indicele de plesnire. Soluția CD<sub>s</sub> – PVA nu duce la scăderea semnificativă a caracteristicilor de rezistență ale foilor de hârtie. Proprietățile de rezistență evoluează diferit în sensul că soluția Green Dots produce scăderea accentuată a gradului de alb și mărește opacitatea hârtiei. Tratarea cu soluția CD<sub>s</sub> – PVA nu modifică semnificativ nici gradul de alb și nici opacitatea probelor de hârtie.

#### *Concluzii experimentale*

Proprietățile hârtiei securizate depind de natura substanței de adaos. Dispersia Green Dots a determinat colorarea vizibilă a foilor de hârtie, substanța activă adsorbindu-se pe fibrele celulozice. Caracteristicile de rezistență se reduc, mai mult în cazul tratării cu soluția Green Dots. Hârtia tratată cu soluția Green Dots are și gradul de alb redus. Folosirea dispersiei Carbon Dots-(Fe(III) – PVA nu a determinat scăderea semnificativă a caracteristicilor de rezistență și nici reducerea gradului de alb al foilor de hârtie. Experimentele realizate probează faptul că substanțele sintetizate în cadrul proiectului pot fi folosite ca agenți de securizare a hârtiei.



## Bibliografie

1. [http://www.cnin.ro/grafica\\_securitate.php](http://www.cnin.ro/grafica_securitate.php)
2. Fairley,M., Plimmer,J., „Encyclopedia of Brand Protection and Security Printing Technology”, Tarsus Publishing Ltd, London, **2010**.
3. Zăpodeanu,I., Radu,A., Radu,M., Gavrilă,I., Stanciu,C., Cârâc,G., Dumitriu,P., Aniculaeșei,G., „Aspecte teoretice și practice privind realizarea elementelor de securizare a hârtiilor pentru documentele de valoare”, Simpozion internațional, Brăila, 3-5 septembrie, **2008**.
4. Zapodeanu,I., Buteica,D., Nechita,P., Gavrilă,I., Stanciu,C., Carac,G., Dinica,R., Dumitriu,P., Aniculaeșei,G., Brevet de invenție Nr. 126417/03.08.**2013**,”Hârtie securizată și procedeu de obținere a acesteia” OSIM, Romania
5. Radu,A., Manea,D., Talașman,C.M., Buteica,D., - S.C. Ceprohart S.A. Brăila, „Identificarea compoziției fibroase a hârtiilor și cartoanelor cu ajutorul reacțiilor de culoare”, Al saselea Simpozion Internațional ”tehnologii avansate pentru industria celulozei și hârtie, Braila, Romania, 6-9 septembrie **2011**.
6. Radu, M., „Tehnici și metode moderne de securizare a hârtiilor de valoare”, Seminar național “Hârtiile de valoare – caracteristici de suprafață și caracteristici de securitate”, Brăila, 5 iulie, **2007**.
7. Burlacu,M., Buteica,D., Nechita,P., Manea,D., Cătălina,T., „Elemente și metode de securizare a hârtiilor destinate documentelor și produselor cu nivel ridicat de protecție”, Al saselea Simpozion International ”tehnologii avansate pentru industria celulozei și hârtie, Brăila, Romania, 6-9 septembrie, **2011**
8. Secară,C., Buteică,D., SC CEPROHART SA, Brăila, Romania, „Security papers from Ceprohart”, 19<sup>th</sup> International symposium in the fields of pulp, paper, packaging and graphics” June, 25<sup>th</sup>-28<sup>th</sup> **2013**, Cigota, Zlatibor, Serbia.
9. Stuart Robertson–Woollard & Henry Ltd. Aberdeen, Scotland, UK., „Watermarking. A role în Security în the 21<sup>st</sup> Century”, The 6<sup>th</sup> International Symposium on Advanced technologies for the pulp and paper industry, Braila – Romania, september 6 – 9, **2011**.
10. Codescu,M.M., Manta,E., Patroi,E.A., Kappel,W., Rădulescu,F., Zăpodeanu,I., Burlacu, M., Nechita,P., Midoni,V., „Securing element with ferromagnetic microwires”, The 14<sup>th</sup> International symposium on cellulose chemistry and technology, Iași – Romania, september 8-10, **2010**.
11. Larin,V., Midoni,V., ”Un sistem de măsurare parametri pentru microfibre în invelis de sticlă”, The 7<sup>th</sup> International symposium on advanced technologies for the pulp, paper and corrugated board industry Braila – Romania, september 3 - 6, **2013**.
12. <http://www.holographic-innovations.com/services.html>
13. Stanciu, C., „Hârtiile de valoare – fabricație, utilizare și protecție împotriva falsificărilor și contrafacerilor”, Ed. CEPROHART, **2003**.
14. Bunzli,F.C., Eliseeva.S., ”Basics of Lanthanide Photophysics”. Springer Series on Fluorescence. Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects, pp.1-45, **2010**.