

UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE
POLITEHNICA BUCUREȘTI
ȘCOALA DOCTORALĂ „INGINERIE CHIMICĂ ȘI BIOTEHNOLOGII”
DOMENIUL DE DOCTORAT: INGINERIE CHIMICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

Materiale colorate cu absorbanță și emisie controlată
Coloured materials with controlled absorbance and emission
Rezumatul tezei

Conducător de doctorat: Prof. dr. ing. Ioan CĂLINESCU

Autor: ing. Diana-Ioana BULIGA

BUCUREȘTI

2025

CUPRINS

JUSTIFICAREA TEMEI	5
ASPECTE TEORETICE	7
CAPITOLUL I – ISTORIA COLORANȚILOR NATURALI	8
CAPITOLUL II – METODE DE EXTRACȚIE ȘI SEPARARE A COLORANȚILOR NATURALI.....	13
II.1 Metode convenționale de extracție a coloranților naturali.....	14
II.1.1 Macerarea	14
II.1.2 Percolarea	14
II.1.3 Extracția la reflux	15
II.1.4 Extracția Soxhlet	16
II.2. Metode neconvenționale de extracție a coloranților naturali	18
II.2.1 Extracția cu fluide supercritice (SFE)	18
II.2.2 Extracția asistată de enzime (EAE)	20
II.2.3. Extracția asistată de ultrasunete (UAE)	21
II.2.4. Extracția asistată de microunde (MAE)	23
II.2.5 Extracția în câmp electric cu pulsații (PEF).....	26
II.2.6 Extracția fără solvent asistată de microunde (SFME)	26
II.2.7 Extracția asistată de ultrasunete și microunde (UMAE)	27
II.3 Metode de separare pentru coloranții naturali	28
II.3.1 Separarea în funcție de proprietățile de absorbție	28
II.3.2 Separare în funcție de coeficientul de partiție	29
II.3.3 Separarea în funcție de dimensiunile moleculare.....	29
II.3.4 Separare în funcție de tăria ionică	31
CAPITOLUL III – METODE DE STABILIZARE A COLORANȚILOR NATURALI	33
III.1 Copigmentarea	37
III.2 Formarea de combinații complexe.....	42
III.3 Încapsularea	48
III.4. Uscarea prin pulverizare	51

III.5. Liofilizarea	55
CONTRIBUȚII ORIGINALE	58
IV. OBIECTIVELE STUDIULUI	59
CAPITOLUL V – EXTRAȚIA ȘI STABILIZAREA CLOROFILEI DIN FRUNZE VERZI	62
V.1. Introducere	62
V.2. Materiale și metode utilizate	65
V.2.1. Materiale utilizate	65
V.2.2. Echipamente utilizate	65
V.2.3. Metode utilizate	66
V.3. Rezultate și discuții	79
V.3.1. ExtraȚia clorofilei din frunze verzi	79
V.3.2. Stabilizarea clorofilei	91
V.3.3. Studiul stabilității	94
V.4. Concluzii	98
CAPITOLUL VI. EXTRAȚIA ȘI STABILIZAREA CURCUMINEI	100
VI.1. Introducere	100
VI.2. Materiale și metode utilizate	102
VI.2.1. Materiale utilizate	102
VI.2.2. Echipamente utilizate	102
VI.2.3. Metode utilizate	105
VI.3. Rezultate și discuții	117
VI.3.1. ExtraȚia curcuminei	117
VI.3.2. Stabilizarea curcuminei prin încapsulare	121
VI.3.3. Analiza rezistenței la lumină	130
VI.4. Concluzii	132
CAPITOLUL VII. EXTRAȚIA FICOCIANINEI ȘI STABILIZAREA COLORANTULUI NATURAL	133
VII.1. Introducere	133
VII.2. Materiale și metode utilizate	135
VII.2.1. Materiale utilizate	135
VII.2.2. Echipamente utilizate	136
VII.2.3. Metode utilizate	142
VII.3. Rezultate și discuții	154

VII.3.1 Extracția ficocianinei din <i>Spirulina platensis</i>	154
VII.3.2. Procedura de separare a ficocianobilinei.....	166
VII.3.3 Stabilizare a ficocianinei la lumină	169
VII.3.4 Hidrogeluri pe bază de polimer-alginat.....	171
VII.4 Concluzii	182
CONCLUZII GENERALE.....	185
PERSPECTIVE.....	187
CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	188
DISEMINAREA REZULTATELOR	190
Articole publicate	190
Conferințe internaționale	191
Bibliografie	193
Anexa 1. Listă de figuri	211
Anexa 2. Listă tabele.....	217
Anexa 3. Listă scheme.....	218
Anexa 4. Notății.....	219

JUSTIFICAREA TEMEI

În contextul preocupărilor legate de impactul negativ al industriei textile asupra mediului, generat de utilizarea coloranților sintetici care necesită cantități mari de resurse materiale și energetice, cercetările recente au adus în prim-plan alternativele ecologice oferite de coloranții naturali. Aceștia sunt extrași din surse vegetale, animale sau minerale și, în prezent, se pune accent pe utilizarea terenurilor neagricole pentru culturi destinate extracției coloranților naturali, în scopul reducerii presiunii asupra terenurilor arabile destinate producției alimentare. Deși există o tendință globală de a adopta produse naturale, înlocuirea coloranților sintetici cu cei naturali nu este încă pe deplin posibilă din cauza provocărilor legate de procesele de vopsire și de variabilitatea rezultatelor între loturi.

Cercetările în acest domeniu contribuie la dezvoltarea unor soluții sustenabile pentru utilizarea pigmentilor naturali în aplicații industriale, creând baze solide pentru dezvoltarea unor metode eficiente de extracție, stabilizare și utilizare controlată a acestora. De asemenea, având în vedere progresele realizate în stabilizarea și optimizarea proceselor de extracție, aceste studii deschid noi perspective pentru integrarea coloranților naturali în domenii precum industria textilelor, producția de cosmetice și industria biomedicală. În aceste contexte, este de așteptat ca utilizarea coloranților naturali să devină o alternativă viabilă la coloranții sintetici, contribuind la reducerea impactului ecologic și promovând un consum mai responsabil de resurse.

Studiul realizat în cazul acestei teze de doctorat demonstrează că cercetările asupra coloranților naturali pot contribui semnificativ la dezvoltarea unor soluții ecologice, economice și sustenabile pentru industria textilă și nu numai. Îmbunătățirea proceselor de extracție, stabilizare și aplicare a acestor coloranți poate deschide perspective promițătoare pentru înlocuirea treptată a coloranților sintetici, reducând astfel impactul negativ asupra mediului și promovând o industrie mai responsabilă și mai ecologică.

Lucrarea este organizată în două părți, și anume:

Aspecte teoretice. Structurată pe parcursul a trei capitole, prima parte oferă o privire de ansamblu asupra istoriei coloranților naturali și a rolului pe care aceștia l-au avut. Este prezentată o clasificare a metodelor de extracție, atât convenționale, cât și neconvenționale, dar și a modalităților de separare și stabilizare ale coloranților naturali. În plus, este discutată și

influența rezistența factorilor de mediu asupra proprietăților coloranților naturali. În mod particular, se pune accentul pe istoricul, structura, localizarea, funcția, și utilizările clorofilei, curcuminei și ficocianinei.

Contribuții originale. Această parte prezintă cercetările proprii efectuate referitoare la posibilitățile de extracție și stabilizare a clorofilei, curcuminei și ficocianinei. A fost studiată din punct de vedere comparativ eficiența metodelor convenționale de extracție și a celor neconvenționale. Stabilizarea coloranților naturali a fost realizată folosind diverse metode publicate în literatura de specialitate sau de concepție originală. Sunt prezentate studii de fotodegradabilitate, realizate pentru materiale textile imprimate cu cerneală obținută cu pigmenți de proveniență naturală prin serigrafie sau impregnare. În plus, s-a abordat și obținerea de hidrogeluri pe bază de alginat îmbogățite cu extracte de coloranți naturali cu proprietăți antioxidante, cu posibile aplicații în domeniul medical.

IV. OBIECTIVELE STUDIULUI

Studiul de cercetare a avut ca scop optimizarea proceselor de extracție, îmbunătățirea rezistenței coloranților naturali la factorii de mediu și evidențierea posibilelor aplicații directe ale acestora.

Pornind de la aceste considerente, lucrarea prezentată a avut următoarele obiective generale, prezentate și în *Schema IV.1*:

- O1. Studiul și optimizarea proceselor de extracție ale unor coloranți naturali.
- O2. Studiul unor metode de stabilizare și îmbunătățirea rezistențelor tinctoriale prin transformarea acestora în produse insolubile și utilizarea acestora ca pigmenți în procesul de imprimare a textilelor.
- O3. Studiul eficienței metodelor de stabilizare din punct de vedere al degradabilității prin expunere la lumină.

Obiectivele specifice ale studiului sunt:

- extracția compușilor bioactivi (clorofilă, curcumină, ficocianină) din material vegetal prin metode convenționale (macerare, reflux) și neconvenționale (extracție asistată de microunde și cea asistată de ultrasunete direct sau indirect);
- studierea influenței parametrilor (viteza de agitare, timpul, temperatura de extracție și puterea) în cazul tipurilor de extracție abordate;
- obținerea ficocianobilinei din extractul de ficocianină rezultat din *Spirulina platensis*;
- stabilizarea compușilor extrași prin formarea de combinații complexe sau încapsularea în matrice de silice și caracterizarea fizico-chimică a produselor obținute;
- studiul influenței metodelor de stabilizare prin încapsularea coloranților naturali asupra fotodegradabilității acestora;
- obținerea de cerneluri textile pe baza de pigmenți de proveniență naturală, rezultați în urma proceselor de stabilizare și aplicarea acestora pe materiale textile prin serigrafie sau prin impregnare;
- studierea proprietății de fotodegradabilitate a materialelor imprimate cu coloranți naturali;
- utilizarea ficocianinei în formularea hidrogelurilor pe bază de alginat cu aplicații în sisteme biomedicale de eliberare controlată.

CAPITOLUL V – EXTRACȚIA ȘI STABILIZAREA

CLOROFILEI DIN FRUNZE VERZI

V.2. Materiale și metode utilizate

V.2.1. Materiale utilizate

Pentru extracția clorofilei s-au utilizat drept materie primă proaspătă: mărar, pătrunjel, spanac și ștevie, achiziționate de la un magazin local. De asemenea, s-au utilizat și frunze de spanac congelate. Etanolul 96% și acetona 99% de puritate analitică au fost procurate de la Chemical Company SA (Iași, România) și întrebuințate ca solvenți extractivi. Tetraetoxisilanul (TEOS) (Aldrich), 3-aminopropiltetoxisilanul (APTES) (Aldrich), bromură de hexadecil trimetil amoniu (CTAB) (Aldrich) și hidroxid de sodiu (NaOH) (Fluka) sunt de puritate

analitică. În plus, au fost utilizate pasta de imprimare Hydra Clear 77 (bază poliuretanică transparentă și flexibilă concepută pentru pigmentare) și tercot alb (20 % poliester și 80 % bumbac) cu o greutate specifică de 195 g/m². S-au mai folosit și acid clorhidric 37% (HCl), soluție azotat de cupru 0,1 M (Cu(NO₃)₂) și clorofilă pură.

- Metode neconvenționale de extracție

Dintre metodele cunoscute, extracția clorofilei din frunze de spanac a fost realizată prin tratament direct cu ultrasunete. Prin urmare, s-a utilizat sonda cu ultrasunete model UP200H. Aceasta a fost introdusă într-un vas cilindric cu manta cu un volum de 100 mL, la o distanță de 3 cm față de baza acestuia. O plită cu agitare magnetică și încălzire, model ARE producător VELP SCIENTIFICA, a fost utilizată. Temperatura amestecului a fost menținută prin circulația apei de răcire prin mantaua vasului.



Figura V.7 Echipament UAE: aparat sonicare Hielscher UP200H, reactor cu manta, plită electrică cu unitate de control a temperaturii și agitare magnetică

Procesul a fost optimizat prin tehnica DOE (Design of Experiments) în vederea găsirii celor mai buni parametri de lucru. S-a utilizat metodologia suprafeței de răspuns (RSM) Box-Behnken ce utilizează metoda celor mai mici pătrate. Variabilele introduse sunt de două tipuri: continue pe un interval (raport solid/solvent – între 0,1 și 0,5 – și viteza de agitare – între 500

și 1500 rot/min) și discrete (puterea ultrasunetelor (US) – 40, 60, 80, 100, 120 W). Acestea au fost utilizate pentru determinarea condițiilor optime ce permit maximizarea concentrației de clorofilă extrasă din frunze de spanac. Designul experimental a fost realizat cu software-ul JMP (Cary, N.C., SUA). Parametrii utilizați pentru cele 15 experimente inițiale sunt prezentate în *Tabelul V.1.*

Tabel V.1. Variabile introduse

Exp. nr.	Raport solid/solvent, x_1	Putere US, W, x_2	Viteza de agitare, rot/min, x_3
1	0,1	40	500
2	0,1	60	1000
3	0,1	100	1500
4	0,1	120	500
5	0,236	40	1500
6	0,3	60	1000
7	0,3	80	500
8	0,3	100	1000
9	0,3	100	1000
10	0,378	120	1500
11	0,402	60	500
12	0,5	40	790
13	0,5	60	1500
14	0,5	100	1000
15	0,5	120	500

Răspunsurile, sau variabilele de ieșire, evaluate în cadrul setului experimental au fost concentrațiile de clorofilă-a și clorofilă-b. Au fost determinate și nivelurile factorilor evaluați, ce reprezintă variațiile specifice ale fiecărui factor (variabilă intrare) în cadrul unui experiment și sunt esențiale pentru analiza și optimizarea unui proces.

V.3. Rezultate și discuții

V.3.1. Extracția clorofilei din frunze verzi

A. Extracția clorofilei utilizând tehnici neconvenționale

Pentru extracția clorofilei din frunze de spanac prin metode moderne, s-a utilizat tratamentul direct cu ultrasunete. Solventul folosit a fost etanolul, iar scopul etapei a fost de optimizare a procesului extractiv utilizând tehnica DOE. Încercările experimentale din *Tabelul V.1* au fost realizate și analizate în triplicat. S-au urmărit variabilele de ieșire, respectiv concentrațiile obținute de clorofila a și b, ilustrate în *Tabelul V.2*, dar și influența parametrilor asupra acestora.

Tabel V.2 Concentrația de clorofilă obținută

Exp. nr.	Concentrație clorofilă-a, mg/mL	Concentrație clorofilă-b, mg/mL
1	0,062	0,025
2	0,085	0,038
3	0,073	0,025
4	0,099	0,038
5	0,086	0,035
6	0,094	0,047
7	0,079	0,042
8	0,125	0,053
9	0,149	0,066
10	0,098	0,088
11	0,032	0,025
12	0,04	0,047
13	0,041	0,061
14	0,043	0,060
15	0,027	0,028

Concentrația maximă de clorofilă-a (0,149 mg/mL) a fost obținută utilizând un raport solid-solvent (x_1) de 0,3, o putere US (x_2) de 120 W și o viteză de agitare (x_3) de 1000 rot/min.

Modelul matematic a fost generat conform ecuației (V.6) și descrie relația empirică dintre cei trei parametri și răspunsurile dorite (în acest caz, concentrația maximă de clorofilă).

$$\begin{aligned}
 Conc_{clorofila-a} = & 0,11369072 + (-0,024003994) * \frac{x_1 - 0,3}{0,2} + 0,0160507036 * \frac{x_2 - 80}{40} \\
 & + \frac{x_2 - 80}{40} * \frac{x_2 - 80}{40} * 0,013491454 + 0,0074291106 * \frac{x_3 - 1000}{500} + \frac{x_1 - 0,3}{0,2} \\
 & * \frac{x_1 - 0,3}{0,2} * (-0,043350139) + \frac{x_1 - 0,3}{0,2} * \frac{x_2 - 80}{40} * (-0,005728985) \\
 & + \frac{x_1 - 0,3}{0,2} * \frac{x_3 - 1000}{500} * 0,012081002 + \frac{x_2 - 80}{40} * \frac{x_3 - 1000}{500} \\
 & * (-0,003296513) + \frac{x_3 - 1000}{500} * \frac{x_3 - 1000}{500} * (-0,031036143)
 \end{aligned} \tag{V.6}$$

Pentru clorofila-b, concentrația maximă (0,088 mg/mL) a rezultat pentru $x_1=0,378$, $x_2=120$ W și $x_3=1500$ rot/min. În mod similar, modelul matematic a fost generat și este prezentat sub forma ecuației (V.7).

$$\begin{aligned}
 Conc_{clorofila-b} = & 0,055133058 + 0,0108066783 * \frac{x_1 - 0,3}{0,2} + 0,0100351407 * \frac{x_2 - 80}{40} + \frac{x_2 - 80}{40} \\
 & * \frac{x_2 - 80}{40} * 0,0071193196 + 0,098802809 * \frac{x_3 - 1000}{500} + \frac{x_1 - 0,3}{0,2} * \frac{x_1 - 0,3}{0,2} \\
 & * (-0,011096342) + \frac{x_1 - 0,3}{0,2} * \frac{x_2 - 80}{40} * (-0,001310845) + \frac{x_1 - 0,3}{0,2} \\
 & * \frac{x_3 - 1000}{500} * 0,0144959741 + \frac{x_2 - 80}{40} * \frac{x_3 - 1000}{500} * 0,0060538288 \\
 & + \frac{x_3 - 1000}{500} * \frac{x_3 - 1000}{500} * (-0,011518656)
 \end{aligned} \tag{V.7}$$

Examinarea modelului a fost realizată prin analiza variației (ANOVA). Calitatea modelului a fost exprimată prin coeficientul de determinare R^2 . Valoarea coeficientului de corelație multiplă, $R > 0,90$ (vezi Figura V.13), indică o corelație puternic pozitivă între valorile observate și cele estimate. Profilurile precise asigură parametrii optimi, cu o dezirabilitate de 0,96. Parametrii optimi sunt x_1 0,23, x_2 120 W și x_3 1000 rot/min. Respectând acești parametri se pot obține concentrațiile maxime de clorofilă-a (0,148 mg/mL) și clorofilă-b (0,067 mg/mL).

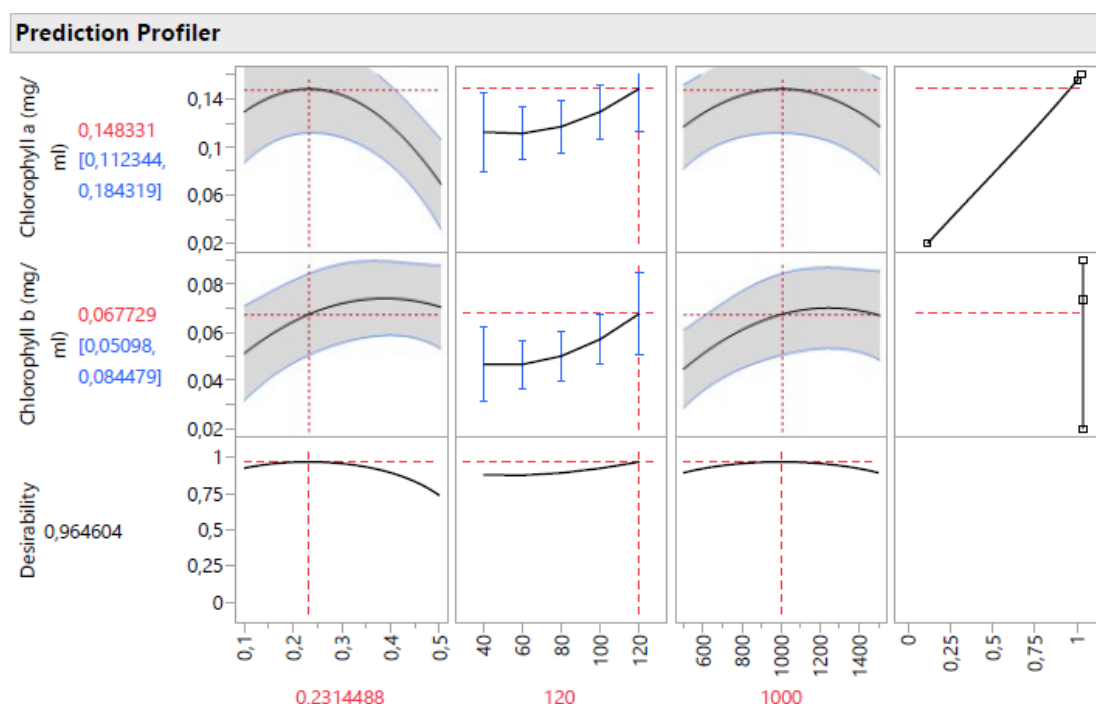


Figura V.13. Parametrii optimi privind extracția clorofilei din frunze proaspete de spanac utilizând UAE

CAPITOLUL VI. EXTRAȚIA ȘI STABILIZAREA CURCUMINEI

VI.3. Rezultate și discuții

VI.3.2. Stabilizarea curcuminei prin încapsulare

A. Stabilizare/încapsulare în prezență de NaOH

Spectrele de absorbție ale probelor corespunzătoare acestei metode sunt prezentate în Figura VI.15. Așa cum se observă, proba P I-3, care are cea mai mică eficiență de încapsulare (86,33%) și cel mai mic conținut de curcumină, prezintă maximele de absorbție cele mai scăzute. De asemenea, pentru valori similare ale eficienței încapsulării (P I-1 96,13%, P I-2 91,97%) se poate observa o creștere a absorbției pentru proba P I-2 comparativ cu P I-1, deși pentru cea din urmă a fost utilizată o cantitate mai mare de extract de curcumină. Caracteristicile probei P I-1 pot fi explicate prin volumul mare de etanol prezent în sistem, care poate conduce la o scădere a stabilității particulelor, rezultând particule mai mari datorită

modificării stadiului de creștere a particulelor. În timpul acestui proces, curcumina poate fi fixată în interiorul capsulelor într-o cantitate mai mare, ducând la un maxim de absorbție mai mic decât cel corespunzător pentru P I-2.

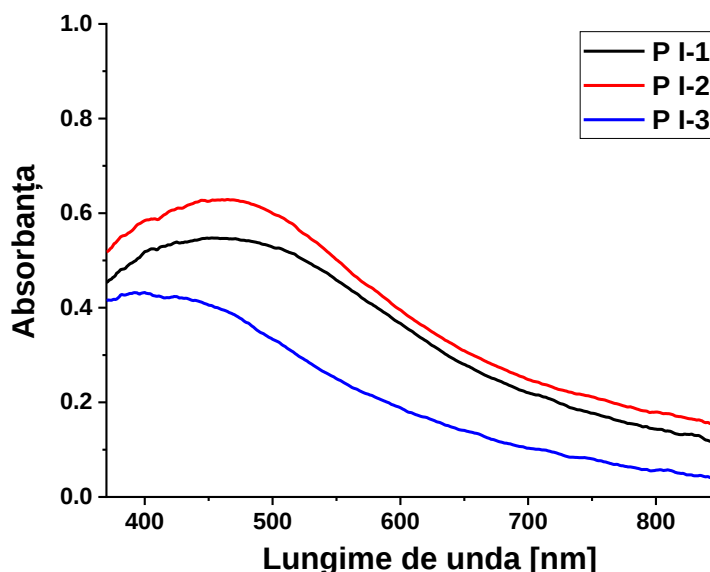
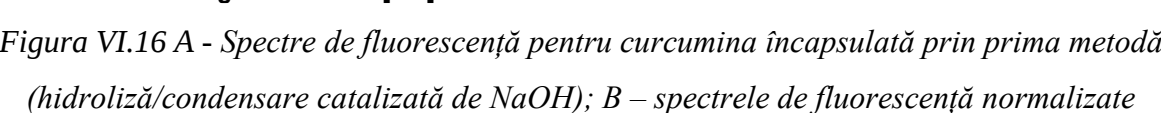


Figura VI.15 Spectre de absorbantă pentru curcumina încapsulată prin prima metodă (hidroliză/condensare catalizată de NaOH)

Rezultatele privind cantitatea de curcumină încapsulată per gram de silice și proprietățile de fluorescență ale probelor sunt prezentate în *Figura VI.16*. Astfel, se poate observa că s-a obținut o dispersie foarte bună a colorantului deoarece, deși există diferențe de concentrație între cele trei probe, proprietățile de fluorescență sunt similare, P I-3 având maximul de emisie cel mai ridicat, în timp ce concentrația de curcumină încărcată este cea mai mică. De asemenea, există o mică deplasare batocromă a maximului de emisie în cazul probelor P I-2 și P I-1, care poate fi atribuită formării agregatelor de curcumină în particulele de silice. Formarea agregatelor de curcumină poate fi observată mai ușor în spectrele normalizate. Se știe că o concentrație ridicată cauzează agregarea nanoparticulelor în soluție, ceea ce duce la deplasarea batocromă deja menționată. Acesta este motivul pentru care probele P I-1 și P I-2 au maximul la 568 nm comparativ cu P I-3 la 559 nm. Agregarea are loc în prezența unui conținut ridicat de curcumină, totuși, în acest caz, se atinge un maxim de agregare la 32 mg de colorant per gram de silice.



CAPITOLUL VII. EXTRAȚIA FICOCIANINEI ȘI STABILIZAREA COLORANTULUI NATURAL

VII.2 Materiale și metode utilizate

VII.2.1 Materiale utilizate

S-a utilizat pulbere de spirulină comercializată de compania S.C. Herbalvit S.R.L. în pachete de 200 g, lot 200616 și Blue Spirulina (lot 23163) distribuită de Dragon Superfoods®. O soluție 0,1 M tampon fosfat (PBS) de $\text{pH} \approx 7,4$ a fost utilizată ca solvent extractiv. Pentru separarea ficocianobilinei s-au utilizat metanol (MeOH), apă distilată și sulfat de amoniu $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ achiziționate de la Sigma-Aldrich. Pentru determinarea activității antioxidante s-au întrebuințat clorură de cupru, CuCl_2 (99%, Sigma-Aldrich), acetat de amoniu, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COOH}$ (97%, Sigma-Aldrich), neocuproină, Nc (98%, Sigma-Aldrich) și acid 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxilic (TROLOX) (97%, Sigma-Aldrich). Materialele hibride pe bază de silice au necesitat TEOS, fenil trietoxisilan (PTES), tetrahidrofuran (THF), etanol, acid citric, HCl 0,1 N și clorură de calciu (CaCl_2) toate comercializate de Sigma-Aldrich. Pentru sinteza hidrogelurilor pe bază de alginat s-au folosit alcool polivinilic (APV, masă moleculară medie 85.000 – 124.000 g/mol, hidrolizat 87-89%), alginat de sodiu, acrilamidă (AM), N,N'-metilenbis(acrilamidă) (MBSA) și persulfat de amoniu (PSA, purificat prin recristalizare în etanol) achiziționate de la Sigma-Aldrich.

A. Metode de analiză

a) Eliberarea ficocianinei din hidrogelurile pe bază de polimer-alginat

Un volum de 30 mL de fluid corporal simulat (SBF) cu $\text{pH} = 7,45$ a fost plasat într-un flacon de plastic de 50 mL și utilizat ca mediu de eliberare. Înainte de adăugarea hidrogelului încărcat cu ficocianină, flaconul a fost poziționat timp de 24 de ore într-o baie uscată HCM100-PRO Thermo Mix setată la 37°C și 250 rot/min. Aceiași parametri au fost menținuți pentru livrarea controlată a hidrogelurilor încărcate cu ficocianină pe o perioadă de 9 ore. Mostre de 3 mL au fost colectate la fiecare 10 minute în primele 2 ore, la fiecare 30 de minute în următoarele 3 ore și la fiecare 60 de minute până la 9 ore. Volumul de mediu de eliberare scos a fost completat cu PBS, astfel încât să se păstreze constant volumul de 30 mL. Probele au fost păstrate la $4-8^\circ\text{C}$ înainte de a fi analizate spectrofotometric.

Cantitatea de ficocianină eliberată a fost calculată conform *ecuației (VII.11)*:

$$CC_{t=n} = \sum_{t=0}^{n-1} CC + Conc_{t=n} * 30 \quad (VII.11)$$

VII.3 Rezultate și discuții

VII.3.4 Hidrogeluri pe bază de polimer-alginat

D. Eliberare controlată a ficocianinei din hidrogelurile pe bază de polimer-alginat

Pentru a caracteriza profilul de eliberare al ficocianinei din hidrogelurile pe bază de polimer-alginat, au fost considerate patru modele matematice: cinetica de ordin zero, cinetica de ordin întâi, modelul Higuchi și modelul Korsmeyer-Peppas. Acestea au fost selectate având în vedere că sunt cele mai utilizate modele cinetice pentru mecanismul de eliberare a substanțelor din matrice polimerice [258-260].

Astfel, discurile de hidrogel încărcate cu ficocianină au fost analizate din punctul de vedere al eliberării controlate timp de 9 ore la două valori diferite de pH, respectiv 7,45 și 6,5. Rezultatele experimentale au fost reprezentate grafic pe baza modelului de ordin zero, de ordin întâi, modelului Higuchi și modelului Korsmeyer-Peppas, prezentate în *Figura VI.35* (pH = 7,45), respectiv *Figura VII.36* (pH = 6,5).

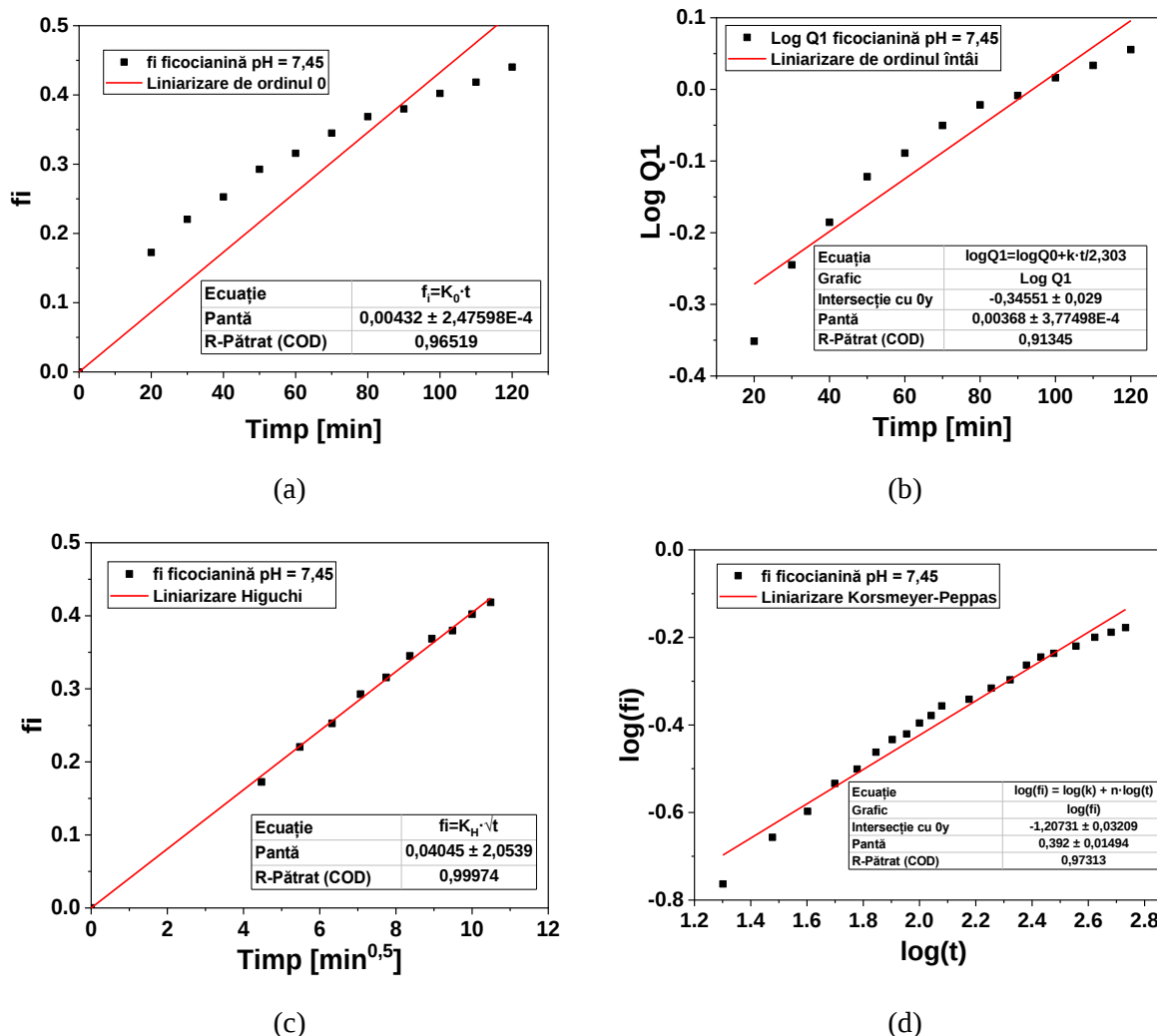


Figura VII.35 Reprezentarea grafică a cineticii de ordin zero (a), cineticii de ordin întâi (b), cinetica Higuchi (c) și cinetica Kersmeyer-Peppas pentru eliberarea ficocianinei la pH = 7,45

În acest studiu, eliberarea ficocianinei la un pH de 7,45 (Figura VII.35) a fost descrisă cel mai bine de modelul Higuchi, caracterizat de coeficientul de regresie cel mai mare ($R^2 = 0,9997$) comparativ cu celelalte modele: ordinul zero ($R^2 = 0,9651$), ordinul întâi ($R^2 = 0,9131$) și Korsmeyer-Peppas ($R^2 = 0,9731$). Când valoarea pH-ului a fost scăzută la 6,5, modelul Higuchi a oferit din nou cel mai bun rezultat, cu un R^2 de 0,9872 (Figura VII.36-c), comparativ cu ordinul zero ($R^2 = 0,9181$), ordinul întâi ($R^2 = 0,8802$) și Korsmeyer-Peppas ($R^2 = 0,9811$). Cu toate acestea, valoarea R^2 la pH-ul mai mare a fost semnificativ mai mare, fiind foarte aproape de 1, ceea ce indică o potrivire superioară. Conform modelului Higuchi, sistemul pe bază de polimer este caracterizat de un strat hidratat care apare pe marginea suprafeței, acolo unde este prezent mediul de eliberare, bazat pe un proces de difuzie Fickiană [261]. În general, pe măsură ce timpul de contact al hidrogelului cu mediul crește, compusul activ încapsulat sau

încărcat în matricea PAM/APV-alginat (în cazul acesta, ficocianina) difuzează către acest strat și se dizolvă în mediu [262].

CONCLUZII GENERALE

Cercetările realizate în cadrul tezei de doctorat au demonstrat potențialul coloranților naturali – clorofilă, curcumină și ficocianină – de a fi extrași și stabiliți prin metode inovatoare, cu aplicabilitate în diverse domenii, precum industria textilă, colorarea materialelor polimere și industria farmaceutică. Obiectivele principale au inclus optimizarea metodelor extractive, îmbunătățirea stabilității coloristice și rezistenței la factorii de mediu.

Principalele concluzii pot fi sintetizate astfel:

- S-au identificat metode eficiente de extracție pentru clorofilă, curcumină și ficocianină, utilizând atât tehnici convenționale (macerare, extracție la reflux), cât și moderne (UAE, MAE).
- În cazul clorofilei, macerarea în acetonă (0,24 mg/mL pentru Chl-a și 0,25 mg/mL pentru Chl-b) a oferit rezultate mai bune decât macerarea în etanol (0,11 mg/mL Chl-a și 0,08 mg/mL Chl-b), iar refluxul cu etanol a condus la cantități mai mici din cauza termolabilității clorofilei (0,02 mg/mL Chl-a și 0,03 mg/mL Chl-b). Metode moderne, precum extracția asistată cu ultrasunete (UAE), au permis optimizarea procesului utilizând parametrii: raport solid-solvent 0,23, putere US de 120 W și viteză de agitare de 1000 rot/min, cu o dezirabilitate de 0,96.
- Curcumina a fost extrasă eficient la reflux cu acetonă ($2,85 \pm 0,07$ mg/mL). Concentrații apropiate au fost obținute într-un timp mai scurt utilizând extracția asistată de microunde ($2,73 \pm 0,09$ mg/mL).
- Ficocianina a fost extrasă cu un randament superior prin UAE în regim continuu ($29,31 \pm 0,33$ mg/mL), comparativ cu tehnicile convenționale ($13,19 \pm 0,47$ mg/mL) și MAE ($13,82 \pm 0,01$ mg/mL). Cu toate acestea, extracte de înaltă puritate ($0,5 \pm 0,002$) au rezultat în urma tratamentului cu microunde.
- A fost abordată o metodă originală de izolare a ficocianobilinei din extractele obținute, ce a oferit un compus de puritate ridicată. Utilizând 5 g de spirulină pulbere au rezultat $0,54 \pm 0,015$ mg/mL de ficocianobilină, reprezentând 10,7 mg/g plantă. În plus, a fost determinată și activitatea antioxidantă prin metoda CUPRAC, iar rezultatul a fost de 2,2 mg TE/ mL extract.
- Din punct de vedere al stabilizării, rezistența clorofilei a fost îmbunătățită prin abordarea a două metode, respectiv prin schimbarea ionului central și încapsulare.

Materialele textile vopsite cu Chl-Cu au arătat o rezistență superioară la lumină față de cele vopsite cu clorofilă pură. Încapsularea a îmbunătățit stabilitatea culorii în timp, cu o reducere a degradării cu 24,57% pentru Chl-a și 14,06% pentru Chl-b comparativ cu probele nestabilizate.

- În cazul curcuminei, încapsularea într-o matrice de siliciu a asigurat o dispersie uniformă, stabilitate crescută la lumină și o rezistență îmbunătățită, cu rezultate notabile pentru metodele utilizând NaOH și lizină. Încapsularea în prezență de NaOH a oferit control dimensional bun și stabilitate excelentă la lumină, iar încapsularea prin procedeu bifazic a format aglomerate poroase, dar cu rezistență similară.
- A fost abordată rezistența la lumină a materialelor textile impregnate cu ficocianină. Colorantul natural a fost protejat eficient prin utilizarea alginatului de sodiu ca solvent și acoperirea cu nanosol, demonstrând îmbunătățiri ale rezistenței la lumină și stabilitate coloristică promițătoare.
- Având în vedere proprietățile antioxidante ale ficocianinei, a fost abordată o metodă inovativă ce a avut ca scop formularea de hidrogeluri pe bază de alginat cu posibile aplicații drept pansamente pentru răni. A fost studiat comportamentul eliberărilor controlate la pH 6,5 și 7,45. Modelul Higuchi a descris cel mai bine mecanismul de eliberare, cu coeficienți de regresie de până la $R^2 = 0,9997$.

Aceste cercetări contribuie la dezvoltarea unor soluții sustenabile pentru utilizarea pigmentilor naturali în aplicații industriale, punând bazele unor metode eficiente de extracție, stabilizare și utilizare a acestora în condiții controlate. Rezultatele obținute deschid perspective promițătoare pentru integrarea acestor coloranți naturali în domenii precum industria textilă, producția de cosmetice, dar și industria biomedicală.

PERSPECTIVE

Cercetările viitoare vor explora metode suplimentare de stabilizare a pigmentilor naturali, precum încapsularea în diferite tipuri de nanomateriale (nanoparticule de polimeri, liposomi etc.) pentru a îmbunătăți rezistența lor la factorii de mediu, inclusiv expunerea la lumină, temperatură și oxigen. De asemenea, vor fi studiate noi tehnologii de stabilizare prin procese de bioconservare sau utilizarea de aditivi naturali care să protejeze coloranții în timp. O direcție interesantă va fi cercetarea interacțiunii pigmentilor naturali cu diverse materiale și matrici polimere pentru a obține produse cu caracteristici funcționale îmbunătățite, cum ar fi texturi mai durabile, rezistență crescută la lumină, apă sau factori mecanici. De asemenea, se dorește analiza comportamentului acestor coloranți în diferite medii (acvatice, acide, alcaline) pentru dezvoltarea de aplicații variate.

Având în vedere proprietățile antioxidante și antiinflamatorii ale pigmentilor naturali, cercetările viitoare vor explora în continuare utilizarea acestora în domeniul biomedicinii. Un exemplu este studiul utilizării extractelor de ficocianină, curcumină sau clorofilă în tratamentele pentru boli inflamatorii, protecția celulară sau chiar pentru promovarea regenerării tisulare. Vor fi explorate și aplicațiile lor ca agenți terapeutici în tratamentele anti-îmbătrânire sau ca suport pentru regenerarea pielii.

În contextul unei tranziții către soluții mai ecologice, studiile viitoare vor explora impactul ecologic al utilizării pigmentilor naturali în procesele industriale. Aceste studii pot include analiza ciclului de viață al pigmentului (LCA), evaluând consumul de resurse, emisiile de carbon și deșeurile generate în procesul de producție, pentru a asigura o implementare sustenabilă a acestor coloranți în industrii precum cea textilă, alimentară sau cosmetică.

Aceste direcții de cercetare pot contribui la dezvoltarea cunoștințelor asupra potențialului pigmentilor naturali, promovându-le utilizarea într-o varietate de domenii industriale, medicale și ecologice.

DISEMINAREA REZULTATELOR

Articole publicate

1. D.-I. Buliga, A. Mocanu, E. Rusen, A. Diacon, G. Toader, O. Brincoveanu, I. Călinescu, A.C. Boscornea, 2024, *Phycocyanin-Loaded Alginate-Based Hydrogel Synthesis and Characterization*, Marine Drugs.; 22(10):434. (**IF – 4.9, Q1**) – ISSN: 1660-3397, WOS: 001342463500001

2. A.-M. Draghici-Popa, D.-I. Buliga, I. Popa, S.T. Tomas, R. Stan, A.C. Boscornea, 2024, *Cosmetic Products with Potential Photoprotective Effects Based on Natural Compounds Extracted from Waste of the Winemaking Industry*, Molecules, 29(12), 2775. (**IF – 4.2, Q2**) – ISSN: 1420-3049, WOS: 001255844200001

3. A.-M. Roșca, D.-I. Buliga, A.C. Boscornea, 2023, *Optimisation Of Hypericin Ultrasound Assisted Extraction: A Mathematical Model Approach*, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, 85(4), 45-56. (**IF – 0.5, Q3**) – ISSN:1454-2331, WOS: 001126670800023

4. D.-I. Buliga, I. Popa, A. Diacon, C.A. Boscornea, 2022, *Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Chlorophyll Using Design of Experiments and Stability Improvement via Encapsulation*, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, 84(4), 59-72. (**IF – 0.5, Q3**) – ISSN:1454-2331, WOS: 000897670000005

5. D.-I. Buliga, A. Diacon, I. Calinescu, I. Popa, E. Rusen, A. Ghebaur, O. Tutunaru, C. A. Boscornea, 2022, *Enhancing the light fastness of natural dyes by encapsulation in silica matrix* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 432, Article No. 114085. (**IF – 5.141, Q2**) – ISSN: 1010-6030, WOS: 000826687700003

6. I. Asofiei, I. Călinescu, V. Staicu, D.-I. Buliga, A. I. Gavrilă, 2021, *A STRATEGY FOR ENHANCING THE EXTRACTION YIELD OF POLYPHENOLS FROM SEA BUCKTHORN LEAVES*, UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, 83(2), 37-44. (**IF – 0,5, Q3**) – ISSN:1454-2331, WOS: 000661663200004

Conferințe internaționale

1. Conferință **Chemistry World Conference 2021**, Roma, Italia - **Diana-Ioana Buliga**, Aurelian Cristian Boscornea, Ioan Calinescu, Aurel Diacon, Ioana Popa, *Optimization of ultrasound-assisted extraction of chlorophylls from spinach by-products using response surface methodology and stabilization of the extracted pigments by encapsulation.*

2. Workshop **NeXT-Chem 2021**, București, România - **Diana-Ioana Buliga**, Aurelian Cristian Boscornea, Ioana Popa, Ana-Maria Draghici-Popa, Ioan Calinescu, *Phycocyanin – a possible solution for natural blue pigments.*

3. Conferință **AdFoodChem 2021**, București, România - Stefan Theodor Tomas, Ana-Maria Draghici-Popa, Ioana Popa, **Diana-Ioana Buliga**, Aurelian Cristian Boscornea, *Bioactive compounds extraction from blackthorn fruits.*

4. Conferință **PRIOCHEM XVIII 2022**, București România- **D.-I. Buliga**, I. Popa, C.A. Boscornea, A.M. Draghici-Popa, *Recovery of Natural Pigments with Potential Applications in Cosmetics and Food through Conventional and Unconventional Methods* (BBB PP-47), Book of Abstracts, 82

5. Conferință **PRIOCHEM XIX-2023**, București, România - **Diana-Ioana BULIGA**, Monica RADULY, Valentin RĂDIȚOIU, Cristian Aurelian BOSCORNEA, *Optical and tinctorial properties of some natural dyes embedded in hybrid silica coatings.*

6. Conferință **PRIOCHEM XIX-2023**, București, România - Ana-Maria DRAGHICI-POPA, **Diana-Ioana BULIGA**, Ioana POPA, Stefan TOMAS, Aurelian Cristian BOSCORNEA, 2023, *Photoprotective cosmetic products with polyphenolic extract from grape marc.*

7. Conferinta **SICHEM 2024**, București, România - **Diana-Ioana Buliga**, Alexandra Mocanu, Edina Rusen, Aurel Diacon, Gabriela Toader, Oana Brincoveanu, Ioan Calinescu, Aurelian Cristian Boscornea, *Phycocyanin loaded alginate-based hydrogels with potential medical applications.*

8. Conferință **RICCCE 2024**, Constanța, România - **Diana-Ioana Buliga**, Ioana Popa, Aurel Diacon, Cristian Aurelian Boscornea, *Optimization of a green method for extracting bioactive compounds from plant materials and techniques for stabilization improvement.*

9. Conferință **RICCCE 2024**, Constanța, România - Ioana Popa, Ana-Maria Drăghici-Popa, Adina Ionuța Gavrilă, **Diana-Ioana Buliga**, Cristian Aurelian Boscornea, *A promising solvent, fatty acid ethyl esters, for ultrasound-assisted extraction of liposoluble bioactive compounds.*

Bibliografie

1. Singh, H.B. and Bharati, K.A., *History of natural dyes*, in *Handbook of natural dyes and pigments*. 2014, Woodhead Publishing India PVT LTD.
2. Abel, A., *24 - the history of dyes and pigments: From natural dyes to high performance pigments*, in *Colour design (second edition)*, Best, J., Editor. 2012, Woodhead Publishing. p. 557-587.
3. Braudel, F., De Ayala, R., Braudel, P., et al., *Fire, art and magic*, in *The mediterranean in the ancient world*, Lane, A., Editor. 2001. p. 52-63.
4. Melo, M.J., *History of natural dyes in the ancient mediterranean world*, in *Handbook of natural colorants*. 2009. p. 3-20.
5. Broadbent, A.D., *An introduction to dyes and dyeing*, in *Basic principal of textile coloration*. 2001. p. 174-197.
6. Yusuf, M., Shabbir, M., and Mohammad, F., *Natural colorants: Historical, processing and sustainable prospects*. Natural products and bioprospecting, 2017. **7**(1): p. 123-145.
7. Clottes, J., *Cave art*, in *Britannica*. 2018: UK.
8. Hübner, J., *The analysis of some ancient egyptian fabrics*. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1909. **25**(8): p. 223-227.
9. Lucas, A., *Ancient egyptian materials and industries*. 1989, London.
10. Crowfoot, G.M. and Davies, N.D.G., *The tunic of tut'ankhamūn*. The Journal of Egyptian Archaeology, 1941. **27**(1): p. 113-130.
11. Fostiridou, A., Karapanagiotis, I., Vivdenko, S., et al., *Identification of pigments in hellenistic and roman funeral figurines*. Archaeometry, 2016. **58**(3): p. 453-464.
12. Dapson, R. and Bain, C., *Brazilwood, sappanwood, brazilin and the red dye brazilin: From textile dyeing and folk medicine to biological staining and musical instruments*. Biotechnic & Histochemistry, 2015. **90**(6): p. 401-423.
13. Purinton, N. and Watters, M., *A study of the materials used by medieval persian painters*. Journal of the American Institute for Conservation, 1991. **30**(2): p. 125.
14. Bowersox, G.W. and Chamberin, B.E., *Gemstones of afghanistan*. 1995: Geoscience Press.
15. Mansour, R. and Yusuf, M., *Natural dyes and pigments: Extraction and applications*. Handbook of Renewable Materials for Coloration and Finishing, 2018: p. 75-102.
16. Zhang, Q.-W., Lin, L.-G., and Ye, W.-C., *Techniques for extraction and isolation of natural products: A comprehensive review*. Chinese Medicine, 2018. **13**(1): p. 20.
17. Li, P., Xu, G., Li, S.P., et al., *Optimizing ultraperformance liquid chromatographic analysis of 10 diterpenoid compounds in salvia miltiorrhiza using central composite design*. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2008. **56**(4): p. 1164-71.
18. Ćujić, N., Šavikin, K., Janković, T., et al., *Optimization of polyphenols extraction from dried chokeberry using maceration as traditional technique*. Food Chemistry, 2016. **194**: p. 135-42.