

**UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI**



Cu titlu de manuscris

C. Z. U.: 667.275.5:633.863.2:664

**SAVCENCO ALEXANDRA**

**OBȚINEREA ȘI UTILIZAREA COLORANȚILOR NATURALI DIN  
PETALE DE ȘOFRĂNEL (*Carthamus tinctorius* L.) ÎN TEHNOLOGIA  
PRODUSELOR ALIMENTARE**

**253. 06. Tehnologii biologice și chimice în industria alimentară**

Teză de doctor în științe inginerești

**Conducători științifici:**

**TATAROV Pavel,  
dr. hab., prof. univ.  
BAERLE Alexei,  
dr., conf. univ.**

**Comisia de îndrumare:**

**POPESCU Liliana,  
dr., conf. univ.  
SCUTARU Iurie,  
dr., conf. univ.  
COVALIOV Eugenia,  
dr., conf. univ.**

**Autor:**

**SAVCENCO Alexandra**

**CHIȘINĂU, 2024**

**© Savcenco Alexandra, 2024**

## CUPRINS

ADNOTARE	6
АННОТАЦИЯ	7
ABSTRACT	8
LISTA TABELELOR	9
LISTA FIGURILOR	10
LISTA ABREVIERILOR	12
INTRODUCERE	13
1. OBȚINEREA ȘI UTILIZAREA COLORANȚILOR ÎN COMPOZIȚII ALIMENTARE	20
1.1. Principiile generale de utilizare a coloranților în industria alimentară	20
1.2. Impactul modificării compușilor chimici asupra aspectului produselor alimentare	22
1.3. Aditivii alimentari cu proprietăți de colorare	25
1.3.1. Proprietățile funcționale ale coloranților sintetici	26
1.3.2. Proprietățile funcționale ale coloranților naturali	29
1.4. Particularitățile utilizării coloranților în obținerea compozițiilor alimentare	35
1.5. Caracteristica generală a plantei șofrănel ( <i>Carthamus tinctorius</i> L.)	39
1.6. Metode de obținere a pigmentilor din petale de șofrănel ( <i>Carthamus tinctorius</i> L.), compoziția chimică și caracteristica generală	41
1.7. Obținerea coloranților din petale de șofrănel în contextul realizării obiectivelor de dezvoltare durabilă	45
Concluzii la capitolul 1	47
2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE	48
2.1. Materiale și materii prime	48
2.1.1. Pregătirea petalelor de șofrănel pentru depozitare și cercetare	48
2.1.2. Reactive	49
2.2. Metode chimice și fizico-chimice de cercetare	49
2.3. Metode tehnologice de cercetare	54
2.3.1. Metoda de extracție a coloranților din petale de șofrănel	55
2.3.2. Metoda de separare a cartaminei native din extractul de pigmenți galben și roșu	55
2.3.3. Obținerea colorantului roșu sub formă de pulbere	55
2.3.4. Obținerea colorantului galben sub formă de pulbere	56
2.3.5. Stabilizarea cartaminei prin formarea complexului cu celuloză	56

2.4. Metodologia abordării sistemice în elaborarea sistemului de producție a coloranților	56
2.5. Prelucrarea statistică a datelor experimentale	56
2.6. Modelarea cinetică a procesului de extracție a pigmentilor	58
Concluzii la capitolul 2	59
3. PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE COLORANȚILOR DIN PETALE DE ȘOFRĂNEL	60
3.1. Biosinteza calconelor în materia primă	60
3.2. Stabilitatea calconelor în extracte <i>in situ</i> și în sisteme model	65
3.2.1. Influența pH-lui asupra spectrelor și culorii calconelor în soluții	66
3.2.2. Modelarea capacității de colorare a colorantului galben, YFDS, cartaminei și complexului cartamina-celuloză, CCC	69
3.2.3. Mecanismul hidratării cartaminei în soluții	71
3.2.4. Cinetica descompunerii cartaminei în soluții	73
3.3. Stabilitatea complexului solid cartamina-celuloză	75
3.3.1. Particularitățile cartaminei în studii cromatografice	75
3.3.2. Stabilitatea complexului cartamina-celuloză în stare umedă: influența temperaturii, pH-lui și timpului	77
3.3.3. Parametrii cinetici ai complexului cartamina-celuloză	80
3.3.4. Profilurile cromatice ale diferitor forme de cartamină	82
3.3.5. Mecanismul de stabilizare a cartaminei în faza celulozei	84
3.4. Influența temperaturii asupra stabilității complexului cartamina – celuloză sub formă de pulbere	86
3.5. Influența radiațiilor ultraviolete asupra stabilității coloranților din petale de șofrănel	87
Concluzii la capitolul 3	89
4. TEHNOLOGIA DE OBȚINERE ȘI UTILIZARE A COLORANȚILOR DIN PETALE DE ȘOFRĂNEL ( <i>Carthamus tinctorius</i> L.)	91
4.1. Extracția pigmentilor din petale de șofrănel	91
4.2. Mecanismul procesului de extracție a pigmentilor din petale în mediu lichid	93
4.3. Impactul coeficienților de difuziune, D, și coeficientului de transfer, $\beta$ , asupra randamentului de extracție a pigmentilor	98
4.3.1. Analiza randamentului de extracție a pigmentilor în funcție de raportul coeficienților D și $\beta$	99
4.3.2. Durata procesului de extracție a pigmentilor din petale de șofrănel	102
4.3.3. Modelarea cinetică a procesului de extracție a pigmentilor	104

4.3.3.1. Determinarea coeficientul duratei de extracție a pigmentilor	106
4.4. Elaborarea tehnologiei de obținere a coloranților alimentari din petale de șofrănel	108
4.4.1. Programarea parametrilor de calitate ale coloranților fabricați	108
4.4.2. Caracteristica sistemului de producție a coloranților din petale de șofrănel	109
4.4.3. Etapele tehnologice de producție a coloranților din petale de șofrănel	111
4.4.4. Linia tehnologică de obținere a coloranților din petale de șofrănel	113
4.4.5. Controlul procesului tehnologic de producție a coloranților din petale de șofrănel	120
Concluzii la capitolul 4	124
5. DIRECȚII POSIBILE DE UTILIZARE A COLORANTULUI GALBEN DIN PETALE DE ȘOFRĂNEL ÎN TEHNOLOGIA PRODUSELOR ALIMENTARE	126
5.1. Restricțiile de utilizare a coloranților sintetici	126
5.2. Principii de utilizare a coloranților naturali din petale de șofrănel în compoziții alimentare	127
5.3. Utilizarea colorantului galben din petale de șofrănel în tehnologia de fabricare a maselor de caramel	129
5.3.1. Determinarea indicilor de calitate a maselor de caramel	130
5.3.2. Indicii de culoare și stabilitatea colorantului galben din șofrănel în masele de caramel	133
5.3.3. Influența anti-cristalizatorului asupra parametrilor cromatici a maselor de caramel	134
5.3.4. Caracteristicile senzoriale a maselor de caramel	136
5.4. Utilizarea colorantului galben în tehnologia de fabricare a iaurtului	137
5.4.1. Caracteristicile senzoriale și proprietățile fizico-chimice ale probelor de iaurt	138
5.4.2. Evoluția culorii iaurtului în funcție de cantitatea de colorant	140
5.4.3. Stabilitatea colorantului pe durata a 28 de zile de depozitare	140
Concluzii la capitolul 5	143
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	145
BIBLIOGRAFIE	147
ANEXE	160

## ADNOTARE

**Savcenca Alexandra: “Obținerea și utilizarea coloranților naturali din petale de șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.)” în tehnologia produselor alimentare, teza de doctor în științe inginerești, Chișinău, 2024.**

**Structura tezei:** teza constă din introducere, cinci capitole, concluzii generale și recomandări, bibliografie (157 titluri), 8 anexe. Textul de bază a tezei conține 134 pagini, inclusiv 64 figuri, 30 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în două capitole în monografie colectivă, 10 lucrări științifice, dintre care un articol în revista cu IF 6,317, trei în revista B<sup>+</sup> și un articol în culegeri științifice ale conferințelor naționale. Au fost publicate 3 brevete de invenție.

**Cuvinte cheie:** petale de șofrănel, extracția, sistem tehnologic de producție a coloranților, colorant galben (YFDS), colorant roșu (cartamina), complex cartamina-celuloză (CCC).

**Scopul lucrării** constă în conceptualizarea și fundamentarea științifică a tehnologiei de extracție și stabilizare a coloranților alimentari calconece de culoare galbenă și colorantului nou de culoare roșie, obținute din petale de șofrănel și aplicarea lor în fabricarea produselor alimentare.

**Obiectivele cercetării:** analiza structurii și compoziției chimice ale petalelor de șofrănel, realizarea cercetărilor teoretice și experimentale a mecanismului procesului de extracție și stabilizare a pigmentilor; elaborarea sistemului tehnologic de producție a coloranților galben și roșu; determinarea proprietăților funcționale și tehnologice ale coloranților galben și roșu; aplicarea coloranților alimentari obținuți pentru fabricarea produselor alimentare.

**Noutatea și originalitatea științifică:** pentru prima dată a fost elaborat și realizat procedeul de obținere a coloranților naturali calconece din petale de șofrănel, rentabil din punct de vedere economic. În premieră a fost elaborată tehnologia de fabricație a coloranților de culoare galbenă și roșie din același lot de petale. Au fost determinate metodele de stabilizare și proprietățile tehnologice ale coloranților, care permit încorporarea lor în diferite compoziții alimentare.

**Rezultatele obținute în soluționarea problemei științifice:** modelele matematice elaborate ale modificării concentrației pigmentilor în procesul de extracție și a determinării duratei optime de extracție rezolvă problema obținerii coloranților calconece pe scară industrială. Stabilirea mecanismului de formare a complexului CCC contribuie la determinarea condițiilor de utilizare a colorantului roșu natural în industria alimentară.

**Semnificația teoretică:** constă în identificarea pigmentilor calconece din petale de șofrănel, determinarea structurii chimice și a proprietăților fizico-chimice ale moleculelor pigmentilor de culoare galbenă și roșie, elucidarea mecanismului de stabilizare a cartaminei prin formarea complexului cartamina-celuloză.

**Valoarea aplicativă:** s-a elaborat sistemul tehnologic de producție a coloranților calconici galben și roșu din petale de șofrănel. Randamentul liniei tehnologice de fabricație a coloranților constituie peste 80%. Valoarea aplicativă a fost confirmată prin elaborarea și eliberarea a 3 brevete de invenție a Republicii Moldova.

**Implementarea rezultatelor științifice:** s-a demonstrat eficacitatea aplicării coloranților calconece alimentari galben (YFDS) și roșu (CCC) în obținerea produselor zaharoase și iaurtului cu stabilitate înaltă a culorii pe durata depozitării.

## АННОТАЦИЯ

**Савченко Александра: “Получение и использование натуральных красителей из лепестков сафлора красильного (*Carthamus tinctorius* L.) в технологии пищевых продуктов”, диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Кишинэу, 2024.**

**Структура диссертации:** диссертация состоит из введения, пяти глав, общих выводов и рекомендаций, библиографии (из 157 наименований), 8 приложений. Основной текст диссертации содержит 134 страницы, в том числе 64 рисунка и 30 таблиц. Полученные результаты опубликованы в двух главах коллективной монографии, 10 научных статьях, из них одна статья в журнале „Food and Functions” с ISI IF 6,317, три в журнале В+ и одна статья в научном сборнике международной конференции. Опубликовано 3 патента на изобретения.

**Ключевые слова:** лепестки сафлора красильного, экстракция, технологическая система производства красителей, жёлтый краситель (YFDS), красный краситель (картамин), картамино-целлюлозный комплекс (ССС).

**Цель работы:** разработка научной концепции и детальное обоснование этапов технологии экстракции и стабилизации пищевых хальконовых красителей желтого и красного цвета из лепестков сафлора красильного (*Carthamus tinctorius* L.) и их применения при производстве пищевых продуктов.

**Задачи исследования:** анализ структуры и химического состава лепестков сафлора, проведение теоретических и экспериментальных исследований механизма экстракции и стабилизации полученных пигментов; разработка технологической системы производства жёлтого и красного красителей; определение функционально-технологических свойств жёлтых и красных красителей; использование полученных красителей при производстве пищевых продуктов.

**Научная новизна и оригинальность:** впервые разработана технология получения жёлтого и красного красителей из одной партии лепестков. Установлены способы стабилизации и технологические свойства красителей, позволяющие использовать их формы и оптимальные концентрации в различных пищевых композициях.

**Результаты, полученные при решении научной задачи:** разработанные математические уравнения изменения концентрации пигментов в процессе экстракции и определения оптимального времени проведения процесса экстракции, решают задачу энергоэффективного получения хальконовых красителей в промышленных масштабах.

**Теоретическая значимость:** заключается в идентификации хальконовых пигментов из лепестков сафлора красильного, определении химического строения и физико – химических свойств молекул желтых и красных пигментов, выяснении механизма стабилизации картамина в фазе биополимера.

**Практическая значимость работы:** разработана технологическая система производства хальконовых красителей жёлтого и красного цвета из лепестков сафлора красильного. Выход технологической линии по производству красителей составляет более 80%. Прикладная ценность подтверждена выдачей 3-х патентов на изобретения Республики Молдова.

**Внедрение научных результатов:** показана эффективность применения хальконовых пищевых красителей желтого (YFDS) и красного (ССС) при получении карамели и йогурта с высокой стабильностью цвета при хранении.

## ABSTRACT

**Savcenca Alexandra: “Obtaining and using of natural dyes from safflower petals (*Carthamus tinctorius* L.) in food technology”, PhD Thesis in engineering sciences, Chişinău, 2024.**

**Structure of the thesis:** introduction, five chapters, general conclusions and recommendations, bibliography (157 titles), 8 appendices. The main text of the dissertation contains 134 pages, including 64 figures, 30 tables. The results obtained were published in two chapters of a collective monograph, 10 scientific articles, one article was published in a journal „Food and Functions” with an ISI IF of 6,317, three articles were published in the B+ journal and one article in a scientific collection of republican conferences. Three patents for inventions have been published.

**Keywords:** safflower petals, extraction, technological dye production system, yellow food dye (YFDS), red dye (carthamine), carthamine-cellulose complex (CCC).

**Purpose:** consist in to develop the scientific concept and substantiation of the technology of extraction and stabilization of yellow and red chalcone food dyes from safflower petals (*Carthamus tinctorius* L.) and their use in food production.

**Objectives:** structure and chemical composition analysis of the safflower petals, theoretical and experimental studies of the extraction and stabilization mechanism for the resulting pigments; development of a technological system for the production of yellow and red dyes; determination of functional and technological properties of yellow and red dyes; use of the obtained dyes in food production.

**Scientific novelty and originality:** for the first time, a technology for producing yellow and red dyes from one batch of flower petals has been developed. Methods of stabilization and technological properties of dyes have been established, allowing their use in various food compositions.

**The results obtained when solving a scientific problem:** the developed mathematical equations for changing the concentration of pigments during the extraction process and determining the optimal time for the extraction process contribute to solve the problem of producing chalcone dyes on an industrial scale.

**Theoretical significance:** consist in the identification of chalcone pigments from safflower petals, determination of the chemical structure and physicochemical properties of the molecules of yellow and red pigments, elucidation of the mechanism of carthamine stabilization due to the formation of a carthamine-cellulose complex.

**Applicative value:** a technological system has been developed for the production of yellow and red chalcone dyes from safflower petals. The yield of the dye production line is more than 80%. The applied value is confirmed by the receipt of 3 patents for inventions of the Republic of Moldova.

**Implementation of scientific results:** demonstrated the effectiveness of using chalcone food dyes: yellow (YFDS) and new red (CCC) in producing of caramel and yogurt, both with high color stability during storage, was demonstrated.



## LISTA TABELELOR

<b>Tabelul 1.1.</b>	Relații dintre lungimea de undă absorbită și culoarea observată	21
<b>Tabelul 1.2.</b>	Lista coloranților sintetici din Codex Alimentarius	27
<b>Tabelul 1.3.</b>	Lista coloranților naturali, admiși pentru utilizare <i>quantum satis</i> în Republica Moldova	30
<b>Tabelul 1.4.</b>	Coloranții sintetici care prezintă risc pentru sănătatea organismului uman	36
<b>Tabelul 2.1.</b>	Caracteristica reactivelor	49
<b>Tabelul 2.2.</b>	Metode de cercetare	49
<b>Tabelul 3.1.</b>	Timpurile de retenție a pigmentilor galbeni din petale de șofrănel	63
<b>Tabelul 3.2.</b>	Argumentarea teoretică a cantității colorantului în produs alimentar, CPA	71
<b>Tabelul 3.3.</b>	Stabilitatea complexului cartamina-celuloză, S <sub>CCC</sub> ,%, în rezultatul simulărilor tratamentelor tehnologice	78
<b>Tabelul 3.4.</b>	Constante de viteză de descompunere a cartaminei din CCC	80
<b>Tabelul 3.5.</b>	Valorile R, G, B și aspectul vizual al soluțiilor de cartamină și a complexului cartamină-celuloză umed	82
<b>Tabelul 3.6.</b>	Influența temperaturii și timpului asupra raportului izomerilor cartaminei în complexul cartamina – celuloză	86
<b>Tabelul 3.7.</b>	Influența radiațiilor ultraviolete asupra colorantului galben, YFDS	88
<b>Tabelul 3.8.</b>	Influența radiațiilor ultraviolete asupra complexului cartamina – celuloză	89
<b>Tabelul 4.1.</b>	Caracteristicile de bază ale petalelor procesate	99
<b>Tabelul 4.2.</b>	Influența raportului coeficienților, D și β, în relația matematică (4.7) și aplicarea relației în analiza procesului de extracție a pigmentilor	100
<b>Tabelul 4.3.</b>	Modificarea concentrației și vitezei de extracție a pigmentilor	104
<b>Tabelul 4.4.</b>	Valorile numerice a coeficientului duratei de extracție a pigmentilor	107
<b>Tabelul 4.5.</b>	Parametrii tehnici a liniei tehnologice de fabricare a coloranților	108
<b>Tabelul 4.6.</b>	Caracteristicile tehnologice ale coloranților noi, programate pentru elaborarea tehnologiei industriale de fabricație	109
<b>Tabelul 5.1.</b>	Lista coloranților sintetici programați pentru înlocuire cu coloranți naturali din petale de șofrănel	126
<b>Tabelul 5.2.</b>	Proprietățile fizico-chimice a maselor de caramel	130
<b>Tabelul 5.3.</b>	Conținutul zaharurilor reducătoare în probele maselor de caramel pe bază de sirop de glucoză	132
<b>Tabelul 5.4.</b>	Ariile picurilor calconelor colorantului galben din masele de caramel	134
<b>Tabelul 5.5.</b>	Valorile RGB și culoarea obținută a maselor de caramel	134
<b>Tabelul 5.6.</b>	Materiile prime pentru fabricarea iaurtului	137
<b>Tabelul 5.7.</b>	Proprietățile fizico-chimice ale probelor de iaurt	139
<b>Tabelul 5.8.</b>	Coordonatele de cromaticitate a iaurtului clasic și a iaurtului cu adaosul colorantului galben natural, YFDS	140
<b>Tabelul 5.9.</b>	Comportamentul coordonatelor cromatice ale iaurturilor cu adaos de colorant galben natural YFDS vs tartrazină în funcție de timpul de depozitare	140
<b>Tabelul 5.10.</b>	Conținutul calconelor galbeni în iaurt cu adaos de 0,4% YFDS	142

## LISTA FIGURILOR

<b>Fig. 1.1.</b>	Reacția de transformare a D – fructozei în hidroximelfurfural	23
<b>Fig. 1.2.</b>	Schema transformării mioglobinei în metmioglobină	23
<b>Fig. 1.3.</b>	Schema reacției de formare a 1 – fructozilamnei din fructoză	24
<b>Fig. 1.4.</b>	Schema oxidării para-difenolilor în para-chinone	25
<b>Fig. 1.5.</b>	Structura chimică a moleculei de tartrazină, E 102	27
<b>Fig. 1.6.</b>	Structura chimică a moleculei de azorubină, E 122	28
<b>Fig. 1.7.</b>	Structura chimică a moleculei de curcumină, E 100	31
<b>Fig. 1.8.</b>	Structura chimică a cationului de flaviliu	31
<b>Fig. 1.9.</b>	Structura chimică a moleculei de $\beta$ -caroten, E160a	33
<b>Fig. 1.10.</b>	Structura chimică a moleculei $\gamma$ -caroten, E160e	33
<b>Fig. 1.11.</b>	Structura chimică a moleculei de betanină, E 162	34
<b>Fig. 1.12.</b>	Floarea tânără de șofrănel, cu predominanța calconelor galbene (a); floarea matură, care conține calcona cartamina (b)	40
<b>Fig. 1.13.</b>	Semințe de șofrănel (a); ulei de șofrănel (b)	40
<b>Fig. 2.1.</b>	Petalele uscate de șofrănel cu conținut înalt de pigmenți galben și roșu	48
<b>Fig. 2.2.</b>	Panta de înclinație a liniei drepte, care reflectă ordinul reacției, n	59
<b>Fig. 3.1.</b>	Pigmenții galbeni și roșu în mecanismul procesului de biosinteză	61
<b>Fig. 3.2.</b>	Cromatogramele polifenolilor (a) și calconelor (b), extrase din petale de șofrănel	62
<b>Fig. 3.3.</b>	Reacția transformării precartaminei în cartamină	64
<b>Fig. 3.4.</b>	Structura chimică a moleculei de cartamină (a) și izocartamină (b)	65
<b>Fig. 3.5.</b>	Spectrele UV-Vis a calconelor individuali: colorantului galben, YFDS (amestec calcone galbene), cartaminei (amestec calcone roșii) la pH egal cu 4	66
<b>Fig. 3.6.</b>	Modificările spectrului UV-Vis a extractului colorantului galben $10^{-4}$ mol/L în funcție de pH	67
<b>Fig. 3.7.</b>	Modificările spectrului UV-Vis a soluțiilor $10^{-5}$ mol/L a cartaminei în funcție de pH	68
<b>Fig. 3.8.</b>	Structura chimică a moleculei de cartamină	69
<b>Fig. 3.9.</b>	Transformările cetonilor și fenolilor în mediu bazic	69
<b>Fig. 3.10.</b>	Extincțiile molare experimentale ale colorantului galben, YFDS, și funcția obținută $\varepsilon = f(\text{pH})$	70
<b>Fig. 3.11.</b>	Extincțiile molare experimentale ale cartaminei și funcția obținută $\varepsilon = f(\text{pH})$	70
<b>Fig. 3.12.</b>	Schema procesului de transformare a moleculei de cartamină (M = 910 g/mol) cu formarea hidrocartaminei galbene (M = 928 g/mol)	72
<b>Fig. 3.13.</b>	Identificarea a doi izomeri de cartamină cu HPLC-2: izocartamina ( $R_T = 3,63$ ) și cartamina ( $R_T = 5,79$ ), extrași din CCC	72
<b>Fig. 3.14.</b>	Funcția parametrilor cinetici $\tau_{1/2}$ și $k_I$ de temperatură	75
<b>Fig. 3.15.</b>	Cromatografia în strat subțire a pigmentilor din petale de șofrănel	76
<b>Fig. 3.16.</b>	Produs neidentificat de descompunere a cartaminei	77
<b>Fig. 3.17.</b>	Spectrele cartaminei (la 50 °C în funcție de valoarea pH-lui) din complexul cartamina-celuloza	77
<b>Fig. 3.18.</b>	Extracția cartaminei din complexul cartamina-celuloză: suprafață de răspuns la 60 °C	79
<b>Fig. 3.19.</b>	Extracția cartaminei din celuloză: suprafață de răspuns la 70 °C	79
<b>Fig. 3.20.</b>	Variația constantelor de viteză a descompunerii cartaminei în faza celulozei la valoarea pH-lui 4,0 și 5,0 în funcție de temperatură	81

<b>Fig. 3.21.</b>	Stabilitatea cartaminei în complexe și în soluții	84
<b>Fig. 3.22.</b>	Blocarea rotirii hidrocartaminei la complexare cu celuloză	84
<b>Fig. 3.23.</b>	Spectrele FTIR – ATR ale pulberilor uscate normalizate	85
<b>Fig. 4.1.</b>	Reducerea concentrației pigmentilor în petale pentru un ciclu de extracție	92
<b>Fig. 4.2.</b>	Schema celor 4 cicluri de extracție a pigmentilor din petale	92
<b>Fig. 4.3.</b>	Prezentarea petalei de șofrănel sub formă de placă	94
<b>Fig. 4.4.</b>	Schema procesului de deplasare a pigmentilor din centrul petalei cu grosimea $\Delta H$ pe suprafață și de pe suprafața ei în faza lichidă	96
<b>Fig. 4.5.</b>	Dinamica reducerii conținutului pigmentilor în structura petalelor pe parcursul procesului de extracție	101
<b>Fig. 4.6.</b>	Corelația liniară între logaritmul concentrației pigmentilor în petale, $\ln C$ și durata procesului de extracție	101
<b>Fig. 4.7.</b>	Determinarea ordinului procesului	105
<b>Fig. 4.8.</b>	Relația funcțională dintre logaritmul concentrației remanente a pigmentilor în petale, $\ln C$ și durata procesului de extracție	106
<b>Fig. 4.9.</b>	Schema sistemului de producție a coloranților din petale de șofrănel cu trei nivele ierarhic și legături între elementele sistemului	110
<b>Fig. 4.10.</b>	Schema tehnologică generală de obținere a coloranților naturali galben și roșu din petale de șofrănel	112
<b>Fig. 4.11.</b>	Linia tehnologică de obținere a coloranților din petale de șofrănel	114
<b>Fig. 4.12.</b>	Punctele de control a procesului tehnologic de fabricație a coloranților	115
<b>Fig. 4.13.</b>	Fragment I. Schema liniei tehnologice de obținere a extractului de pigmenti	116
<b>Fig. 4.14.</b>	Schema de obținere a extractului de pigmenti din petale	117
<b>Fig. 4.15.</b>	Dinamica reducerii concentrației pigmentilor în petale și creșterea concentrației pigmentilor în apă în cele patru cicluri de extracție a pigmentilor	118
<b>Fig. 4.16.</b>	Schema de principiu a etapei de obținere a coloranților – produs finit	118
<b>Fig. 4.17.</b>	Fragmentul II. Schema liniei tehnologice de obținere a coloranților roșu și galben prin procesarea extractului de pigmenti	119
<b>Fig. 5.1.</b>	Scările utilizării coloranților galben și roșu: a – produsul colorat insuficient; b – culorile optime ale produsului, corespunzătoare cu cantitățile rezonabile ale coloranților; c – cantitățile neraționabile ale coloranților	128
<b>Fig. 5.2.</b>	Schema-bloc de fabricare a maselor de caramel cu utilizarea colorantului galben din petale de șofrănel pe bază de sirop de glucoză și melasă	129
<b>Fig. 5.3.</b>	Cromatogramele picurilor maselor de caramel pe baza de sirop de glucoză (a), izomalt (b) și melasă (c)	133
<b>Fig. 5.4.</b>	Profilurile cromatice a maselor de caramel în coordonatele CIELab	135
<b>Fig. 5.5.</b>	Diagrama de profil a maselor de caramel cu adaos de colorant galben din șofrănel cu 0,3 și 1,0%	136
<b>Fig. 5.6.</b>	Schema-bloc de fabricare a iaurtului cu adaos de colorant galben din petale de șofrănel	138
<b>Fig. 5.7.</b>	Evoluția senzorială a iaurtului cu colorant galben din șofrănel	139
<b>Fig. 5.8.</b>	Profilul HPLC a calconelor din proba de iaurt cu adaos de colorant galben natural din petale de șofrănel	142
<b>Fig. 5.9.</b>	Diferențele de culoare a iaurtului cu YFDS pe perioada de depozitare	143

## LISTA ABREVIERILOR

$\Delta E^*$	diferență globală de culoare, CIELab
$a^*$	componenta roșu/verde, CIELab
$a_w$	activitatea apei
$b^*$	componenta galben/albastru, CIELab
$C^*$	luminozitatea, CIELab
$C_{18}$	coloană de fază inversă
<b>caeteris paribus</b>	“cu celelalte lucruri neschimbate”
<b>CCC</b>	complexul cartamina-celuloza
<b>CCC-UV</b>	complexul cartamina-celuloză iradiat
<b>CIELab</b>	spațiu tridimensional de reprezentare a culorilor
<b>CPA</b>	colorant în produs alimentar
<b>DAD</b>	diode-array detection
<b>DZA</b>	doza zilnică admisibilă
<b>EFC</b>	experiment factorial complet
<b>FTIR – ATR</b>	spectroscopie în infraroșu
<b>HG</b>	hotărârea de guvern
<b>HPLC</b>	cromatografia lichidă de înaltă performanță
<b>HPLC/MS</b>	cromatografia lichidă de înaltă performanță cu spectroscopie de masă
<b>HPLC/PDA</b>	cromatografia lichidă de înaltă performanță cu photo diode array detector
<b>IR</b>	raze infraroșii
<b>ITC</b>	intervalul de tranziție de culoare
<b>LTI</b>	limita de toleranță inferioară
<b>LTS</b>	limita de toleranță superioară
<b>FAO</b>	Organizația pentru Alimentație și Agricultură a Națiunilor Unite
<b>OMS</b>	Organizația Mondială a Sănătății
<b>ONU</b>	Organizația Națiunilor Unite
<b>P.A.</b>	analitic pur
<b>PTFE</b>	Politetrafluoretilenă
<b>Puriss.</b>	chimic pur
<b>Puriss. spec.</b>	extra pur
<b>RGB</b>	modelul cromatic roșu-verde-albastru
<b>RM</b>	Republica Moldova
$R_t$	timpul de reținere
<b>TLC</b>	cromatografia pe strat subțire
<b>UE</b>	Uniunea Europeană
<b>UV-Vis</b>	spectroscopia de absorbție în domeniul vizibil
v/v	volum/volum
<b>YFDS</b>	colorantul galben alimentar din petale de șofrănel (yellow food dye from safflower)
<b>YFDS-UV</b>	colorantul galben din petale de șofrănel iradiat (yellow food dye from safflower with ultraviolet)
<b>ЧДА</b>	pur pentru analiză (чистый для анализа)

## INTRODUCERE

**Actualitatea și importanța temei abordate.** Din punct de vedere a modernizării continuă a tehnologiilor industriale de fabricație a alimentelor, concomitent cu ameliorarea valorii nutritive ale acestora, există problema fabricației alimentelor de calitate senzorială superioară. Un impact semnificativ în formarea calității senzoriale a alimentelor prezintă coloranții. În prezent, utilizarea coloranților alimentari la nivel internațional este reglementată de Comisia Codex Alimentarius a ONU pentru Alimentație și Agricultură și Organizația Mondială a Sănătății, OMS. La nivelul național utilizarea coloranților alimentari este coordonată de Comitetul Național Codex Alimentarius al Republicii Moldova.

În ultimii ani o atenție deosebită se acordă problemei ameliorării calității senzoriale și inofensivității alimentelor, care conțin coloranți sintetici. Prin urmare, una din direcțiile importante ale țărilor Uniunii Europene, inclusiv Republicii Moldova, este destinată investigațiilor privind identificarea materiilor prime noi – surselor de coloranți naturali. Problema combaterii abuzului coloranților sintetici în alimente, fiind foarte importantă a fost studiată și în anii precedenți. În anii 2000 – 2010, în baza Programelor de Stat ale Academiei de Științe a Moldovei, AȘM, coordonate de academicianul Gheorghe Duca, s-a studiat problema obținerii coloranților din deșeuri de struguri. La Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Tehnologia Alimentelor, au fost efectuate cercetări științifice (conducător dr. conf. Boris Carabulea), destinate obținerii coloranților din sfeclă roșie [1]. În anii 2016 – 2020 în urma cercetărilor științifice, efectuate de dr. hab. Aliona Ghendov-Moșanu și dr. hab., prof. Rodica Sturza, s-a demonstrat posibilitatea de obținere a coloranților din deșeuri de fructe și legume și utilizarea lor în tehnologia de obținere a alimentelor funcționale [2, 3].

În prezent, investigațiile legate de identificarea materiilor prime de origine vegetală pentru obținerea coloranților continuă. Una din problemele principale prezintă consumul înalt al resurselor energetice în tehnologiile de obținerea coloranților din materii prime tradiționale și deșeurile acestora. Prin urmare, este necesară continuarea investigațiilor cu scopul identificării surselor vegetale netradiționale, cu conținut înalt în pigmenți cu stabilitate îmbunătățită a culorii, care vor asigura consum rezonabil de energie în tehnologia de obținere fezabilă din punct de vedere economic.

Petalele plantei șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.) sunt bogate în pigmenți de natură calconă galben și roșu. Prin urmare, această plantă prezintă un interes deosebit ca sursa de alternativă, care ar asigura obținerea coloranților alimentari. Elaborarea tehnologiei de obținere a

pigmenților necesită studierea proprietăților fizico-chimice și tehnologice, precum și a domeniului de utilizare a acestor pigmenți în industria alimentară.

Pentru consumatori aspectul alimentelor, îndeosebi culoarea, prezintă un indicator important al calității, influențând acceptabilitatea alimentelor de către consumator, care caracterizează calitatea senzorială și inofensivitatea produselor alimentare. În vederea obținerii culorii se utilizează coloranți sintetici și naturali. De obicei, coloranții naturali sunt mai puțin stabili, decât cei sintetici.

Modificările oxidative prezintă cele mai complexe și nedorite procese suferite de coloranți naturali în compoziții alimentare. Degradărilor oxidative sunt supuși compușii fenolici cu scheletul molecular  $C_6 - C_3 - C_6$ : taninurile, compușii antocianici și alți pigmenți, cum ar fi clorofila, carotenoidele și altele. De asemenea, în urma procesului de caramelizare a glucidelor și acumulării produșilor reacției Maillard se formează compuși de culoare brună cu impact negativ asupra aspectul exterior al alimentelor.

Din această cauză în tehnologia alimentară predomină utilizarea coloranților sintetici. Coloranții sintetici se obțin prin sinteza chimică directă cu randamente înalte și din punct de vedere tehnologic și energetic. Coloranții sintetici posedă o putere de colorare mult mai mare, față de coloranții naturali, sunt destul de rezistenți la diverse temperaturi și valori ale pH-ului alimentelor.

În ultimii ani crește considerabil îngrijorarea Uniunii Europene referitor la utilizarea coloranților sintetici în produsele alimentare. Studiile recente au demonstrat, că există problema utilizării coloranților sintetici, consumul cărora afectează negativ starea de sănătate a populației. Utilizarea unei game largi de coloranți sintetici, ridică problemele legate de siguranța alimentară. Dezavantajul utilizării coloranților sintetici se referă la proprietățile lor toxicologice, deoarece, fiind produși de sinteză, mulți coloranți conțin reziduuri de elemente toxice (Pb, As, Cu, Cd, Se, U, Hg) sau compuși organici (solvenți, hidrocarburi aromatice etc.). Compușii cu grupări cromofore de tip „azo” (amarant, tartrazina) conform unor date sunt cancerigeni, din care cauză în țările europene acești coloranți sunt interziși pentru utilizare în compoziții alimentare.

Spre deosebire de coloranții sinteticii roșii, pigmenții antocianici din diverse surse vegetale au o stabilitate mai redusă în compoziții alimentare. În acest sens, sunt necesare investigații pentru valorificarea plantelor – surselor de pigmenți naturali non-antocianici, care vor avea proprietățile fizico-chimice și tehnologice înalte și vor fi potrivite pentru utilizare în tehnologii alimentare. Șofrănelul reprezintă o plantă, care este rezistentă la schimbările climatice și asigură formarea concomitentă a doi coloranți de natură calconică.

Reieșind din stabilitatea chimică cunoscută a calconelor, rezultă, că coloranții galben și roșu din șofrănel vor fi rezistenți la acțiunea radiațiilor solare și la temperaturi ridicate, ceea ce va

determina posibilitatea de utilizare a lor, ca alternativă unor coloranți sintetici, de exemplu, tartrazina, azorubina etc.

Investigațiile legate de elaborarea și implementarea tehnologiei de fabricare a coloranților din petalele plantei șofrănel, la moment recoltate în Republica Moldova doar pe parcele experimentale, sunt actuale, deoarece vor contribui la rezolvarea problemei colorării inofensive a produselor alimentate și diminuării efectelor negative ale coloranților sintetici, respectiv, la îmbunătățirea calității alimentelor și stării de sănătate a populației.

Reieșind din cele expuse, tematica tezei corespunde cu prioritatea strategică de dezvoltare a științei în Republica Moldova, și anume: „Agricultura durabilă, securitatea alimentară și siguranța alimentelor”. O bună parte a prezentei teze a fost realizată în cadrul Proiectului de Stat 20.80009.5107.09: „Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară” (2020-2023), director Rodica Sturza, dr. hab., prof. univ.

**Scopul lucrării:** constă în investigații teoretice și experimentale, destinate aprecierii proprietăților fizico-chimice și tehnologice ale coloranților din petale de șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.), elaborarea tehnologiei de obținere și utilizare a coloranților alimentari noi, care vor putea substitui coloranții sintetici în tehnologia de obținere a produselor alimentare. Lucrarea se înscrie în direcția prioritară de investigații ale UE, destinată ameliorării calității produselor alimentare prin majorarea ponderii utilizării coloranților naturali în industria alimentară.

#### **Obiectivele cercetării:**

Analiza structurii chimice și a proprietăților fizico-chimice ale pigmentilor din petale de șofrănel, cultivat în Republica Moldova;

Stabilirea corelației dintre structura chimică a pigmentilor și capacitatea de colorare a sistemelor model și a produselor alimentare;

Elucidarea teoretică și experimentală a mecanismului procesului de extracție a pigmentilor din petale de șofrănel;

Determinarea duratei optime a procesului de extracție a pigmentilor din petale de șofrănel prin modelarea cinetică a procesului;

Elaborarea sistemului tehnologic de producție a coloranților stabili galben și roșu din petale de șofrănel;

Utilizarea colorantului galben din petale de șofrănel în fabricarea unor produse alimentare. Pentru a atinge scopul cercetărilor au fost formulate următoarele **ipoteze științifice:**

Pentru extragerea pigmentilor din petale de șofrănel este necesară asigurarea mobilității moleculelor de pigmenți în interiorul fazei petalelor și aplicarea regimului hidrodinamic de difuziune a pigmentilor în conformitate cu prima lege a lui Fick.

Utilizarea în calitate de coloranți alimentari a pigmentilor de culoare galbenă și roșie, obținuți din petale de șofrănel, este posibilă datorită faptului, că moleculele pigmentilor manifestă capacitatea de hidratare și difuziune în mediu lichid, concomitent cu păstrarea stabilității grupărilor cromofore ale pigmentilor și capacității de a colora compozițiile alimentare.

**Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese:** cercetarea obiectelor și sistemelor necunoscute necesită abordări și metode noi din punct de vedere calitativ, precum și utilizarea combinațiilor netradiționale ale acestora. O caracteristică deosebită a petalelor de șofrănel prezintă conținutul de calcone din grupa rară de C-glicozide, care posedă culori diferite și stabilități variate. Anume stabilitatea C-glicozidelor contribuie esențial asupra elaborării tehnologiilor noi de obținere a coloranților și influențează abordările utilizate.

Obiectele principale de studiu reprezintă coloranții de natură calconică, structura chimică a cărora reprezintă un cromofor format din un sistem dezvoltat de legături duble conjugate. Din această cauză, pentru aceste obiecte de studiu, vor fi informative metodele de cercetare a absorbției de lumină și alte metode de măsurare a parametrilor de culoare.

Spectroscopia clasică UV-Vis prezintă unele dezavantaje în sistemele lichide cu compoziția complexă. Astfel, ea nu permite identificarea separată a diferitor calcone de culoare galbenă din extractul din petale de șofrănel. Cu atât mai mult, analiza UV-Vis nu permite determinarea cantitativă separată a formelor izomerice de cartamină.

Folosirea detecției PDA (Photo-Diode Array, Matrice de fotodiozi) permite obținerea spectrelor UV-Vis ale speciilor analizate în starea pură, ce ușurează substanțial identificarea acestora. Metoda HPLC este realizată doar pentru probele în stare lichidă, dar utilizând anumite metode indirecte, permite determinarea proprietăților fizico-chimice a coloranților inclusiv și în stare solidă. Astfel, utilizarea HPLC/PDA a permis, în cadrul prezentei Teze, stabilirea influenței temperaturii, expunerii la lumină, pH-lui, asupra stabilității calconelor în stare solidă. Aceste studii au fost realizate în mod indirect, prin expunerea probelor solide la factorii nominalizați, urmată de extracția și analiza HPLC a coloranților și produșilor de degradare a acestora.

O importanță majoră în aprecierea calității produselor alimentare are analiza senzorială. Însă diferențele individuale ale degustătorilor, deprinderile lor alimentare duc la subiectivitatea aprecierii parametrilor senzoriali. Majoritatea parametrilor senzoriali, și anume, culoarea, mirosul și gustul – nu pot fi determinați instrumental, însă influența directă a culorii asupra aprecierii calității alimentelor necesită elaborarea metodelor digitale obiective.

Principala caracteristică a obiectelor de studiu este capacitatea lor de a colora. Până nu demult nu au fost cunoscute metode adecvate de apreciere cantitativă a culorii sistemelor disperse lichide și solide, dintre care fac parte și sisteme alimentare. Una din metodele moderne și reușite



de analiză cantitativă a parametrilor cromatici reprezintă metoda CIELab, care permite aprecierea obiectivă cantitativă a culorii și luminozității probelor. Totodată, această metodă are unele neajunsuri, fiind bazată pe un sistem neliniar de coordonate. Obținerea parametrilor cromatici în cadrul metodei CIELab necesită instrumentarul și softul special. Din această cauză, pe lângă metoda CIELab, în prezenta teză a fost elaborată și utilizată metoda originală de estimare a parametrilor de culoare. Această metodă permite caracterizarea probelor colorate în starea uscată și umedă, și este bazată pe utilizarea spațiului tridimensional de coordonate cromatice, prelucrarea digitală a imaginilor, urmată de obținerea codului RGB ale acestora. Codul RGB reprezintă o clasificare măsurabilă a culorii probelor, și, cum demonstrează datele obținute, reprezintă o caracteristică informativă și complementară a obiectului de cercetare.

Importanța practică deosebită o are determinarea stabilității pigmentilor în stările dizolvată și solidă. Constatând stabilitatea foarte ridicată a complexului solid cartamina-celuloză față de cartamina pură, a fost utilizată spectroscopia FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance), care permite realizarea analizei rapide ale probelor în stare de pulbere și, în combinație cu datele, obținute cu utilizarea altor metode, a fost propus mecanismul stabilizării complexului.

Abordarea sistemică ține cont de arhitectura sistemului de producere a coloranților. Arhitectura include structura, funcția și ierarhia internă a sistemului. Analiza obiectului de cercetare în cadrul abordării sistemice permite scalarea rezultatelor experimentale obținute în laboratorul de cercetare pentru proiectarea liniei tehnologice de producere.

Astfel, analiza cinetică de extracție a calconelor din petale rehidratate de șofrănel a permis elaborarea modelului matematic al procesului de extracție și argumentarea parametrilor liniei tehnologice de fabricare a coloranților, care se caracterizează cu un randament înalt.

**Sumarul capitolelor tezei:** teza constă din introducere, 5 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie (157 titluri). Conținutul de bază constituie 134 pagini, în care sunt integrate 64 figuri, 30 tabele, 8 anexe.

În Capitolul I, „Obținerea și utilizarea coloranților naturali în compoziții alimentare”, se analizează datele recente din literatura de specialitate privind sursele naturale și structura chimică ale claselor principale de coloranți, principiile generale de utilizare a coloranților în industria alimentară, impactul modificării compușilor chimici asupra aspectului produselor alimentare. De asemenea, în acest capitol sunt prezentate caracteristicile generale a plantei șofrănel și descrierea structurii chimice a pigmentilor din petalele inflorescențelor plantei. Capitolul se încheie cu concluzii și formularea obiectivelor cercetării.

Capitolul II, „Materiale și metode de cercetare”, conține descrierea materiei prime vegetale, utilizate pentru extracția pigmentilor calconice din petale de șofrănel. O bună parte a capitolului

este consacrată descrierii metodelor analitice și instrumentale de cercetare ale pigmentilor calconece. Este prezentată esența metodelor de obținere a coloranților din petale de șofrănel în stare dizolvată și în stare solidă. În capitol sunt descrise detaliat metode matematice de planificare a experimentului și metodologia prelucrării statistice a datelor obținute. Capitolul se încheie cu concluzii.

Capitolul III, „Proprietățile fizico-chimice ale coloranților din petale de șofrănel”, prezintă rezultatele investigațiilor spectrofotometrice, cromatografice, analitice, care au fost utilizate în scopul determinării și comparării proprietăților fizico-chimice ale coloranților galben și roșu în fază lichidă și solidă. Se pune accent pe utilizarea metodelor UV-Vis și HPLC, care permit stabilirea compoziției colorantului galben (YFDS). Capitolul conține argumentarea mecanismului de stabilizare a colorantului roșu (cartaminei) prin formarea complexului cu celuloza microcristalină. Se demonstrează avantajele proprietăților tehnologice a complexului cartamina – celuloză față de cartamina pură. Capitolul se încheie cu concluzii.

În Capitolul IV, „Tehnologia de obținere și utilizare a coloranților din petale de șofrănel”, reprezintă elaborarea tehnologiei de obținere ale coloranților galben și roșu din aceeași partidă a materiei prime, bazate pe conceptul abordării sistemice. Au fost prezentate și discutate ecuațiile matematice, care descriu procesul de difuziune a pigmentilor din petale și servesc ca bază pentru elaborarea sistemului de producție a coloranților alimentari galben și roșu. Produsul finit al abordării sistemice reprezintă proiectul liniei tehnologice de fabricație a coloranților. Au fost propuse tehnologiile de utilizare a colorantului galben (YFDS) în produs alimentar de origine animală (iaurt) și în produs de cofetărie (masa de caramel), ceea ce a permis înlocuirea colorantului sintetic azoic, tartrazina, E 102, în aceste produse. Capitolul se încheie cu concluzii.

În Capitolul V, „Direcții posibile de utilizare a colorantului galben din petale de șofrănel în tehnologia produselor alimentare”, au fost elaborate și demonstrată eficiența scărilor a nuanțelor de culoare a colorantului galben și roșu din petale de șofrănel, care corespunde cu valorile cantitative a acestora, pentru utilizarea lor în produsele alimentare.

Teza se încheie cu Concluzii generale și Recomandări.

**Aprobarea rezultatelor:** rezultatele principale ale tezei au fost comunicate și discutate în cadrul conferințelor naționale și internaționale. Conferințele internaționale: 11<sup>th</sup> International Symposium Euro-Aliment, 2023, Galați, România; Conference Euro-Aliment, the 10th International Symposium, 2021, Galați, România; 16<sup>th</sup> International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building Field, 2021, Bacău, România; 4th International Scientific Conference Agrobiodiversity Nutrition, Health and Quality of Human and Bees Life, 2019, Nitra, Slovacia. Din conferințele internaționale, desfășurate în Republica

Moldova fac parte: International Conference Modern Technologies in The Food Industry, 2022, Chişinău, Republica Moldova; Conferinţa Intelligent Valorisation of Agro-Food Industrial Wastes, 2021, Chişinău, Republica Moldova; International Conference Modern Technologies in the Food Industry, 2018, Chişinău, Republica Moldova. La fel, rezultatele prezentei teze au fost prezentate și în cadrul conferințelor naționale, din care fac parte: Conferința tehnico – științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor, 2021, Chişinău, Republica Moldova (**Diploma de gradul III**); Conferința tehnico – științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor, 2019, Chişinău, Republica Moldova (**Diploma de gradul II**); Conferința tehnico – științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor, 2017, Chişinău, Republica Moldova.

Pe lângă conferințe, rezultatele obținute au fost prezentate și la un șir de saloane de invenție internaționale: The 7<sup>th</sup> Innovation and Creative Education Fair for Youth ICE-USV. (**Medalia de Bronz**); Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Invenției PRO INVENT, ediția a XX-a, 26-28 octombrie 2022, Cluj-Napoca, România (**Medalia de Aur și Diploma de Apreciere de la Ministerul Sănătății al Republicii Moldova, Agenția Națională pentru Sănătate Publică**); International Fair of Innovation and creative Education for Youth, ICE – USV, 5<sup>th</sup> Edition, 28-29 mai 2021, Suceava, România (**Medalia de Bronz**); Expoziția Internațională Specializată INFOINVENT, ediția a XVII-a, 17-20 noiembrie, 2021, Chişinău, Republica Moldova (**Medalia de Bronz**); European Exhibition of Creativity and Innovation, 13th edition - EUROINVENT, 22 mai, 2021, Iasi, Romania (**Medalia de Aur**); The 25<sup>th</sup> International Exhibition of Inventions, INVENTICA, ediția a XXVa, 23-25 iunie, 2021, Iasi, Romania (**Medalia de Argint**); Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Invenției PRO INVENT, ediția a XVIII-a, 18-20 noiembrie, 2020, Cluj-Napoca, România (**Diploma de Excelență, Medalia de Aur și premiul „Augustin Maior”**).

**Publicații la tema tezei:** rezultatele, care au fost obținute în cadrul tezei, sunt reflectate în 10 lucrări științifice, dintre care un articol în revista „Food and Function” cu IF 6, 317, trei articole în revista „Journal of Engineering Science”, categoria B<sup>+</sup>, indicată în bazele de date „Web of Science” și „SCOPUS”, 1 articol în culegerile științifice ale conferințelor internaționale, 10 teze în culegeri științifice (4 internaționale și 3 naționale). Rezultatele de asemenea au fost reflectate în 2 capitole în monografie colectivă, elaborată în cadrul Proiectului 20.80009.5107.09. Au fost eliberate 3 brevete de invenție.

**Cuvinte-cheie:** petale de sofrănel, extracția, sistem tehnologic de producție a coloranților, colorant galben (YFDS), colorant roșu (cartamina), complex cartamina – celuloză (CCC).

# 1. OBȚINEREA ȘI UTILIZAREA COLORANȚILOR ÎN COMPOZIȚII ALIMENTARE

## 1.1. Principiile generale de utilizare a coloranților în industria alimentară

Coloranții sunt compuși organici, naturali sau sintetici care manifestă capacitatea de a colora și a forma aspectul produselor alimentare. Protecția culorii naturale a produselor alimentare prezintă o problemă practică importantă. În ultimii ani un interes sporit vizează domeniul de cercetare a asigurării stabilității compușilor nutritivi în scopul protecției calității senzoriale ale produselor alimentare. Evoluția societății umane a condus la identificarea unor criterii despre calitatea alimentelor în conformitate cu aspectul produselor alimentare ca factor cheie. Pentru asigurarea stabilității culorii alimentelor un factor deosebit de important constituie adăugarea coloranților alimentari. Potrivit Regulamentului sanitar privind utilizarea aditivilor alimentari, coloranții se introduc în produsele alimentare pentru a restabili culoarea produsului alimentar, afectată în timpul procesării, depozitării, ambalării sau distribuției. De asemenea, coloranții se introduc în produsele alimentare, pentru a ameliora calitatea senzorială, în special, pentru a colora un produs lipsit de culoare. Modul de utilizare a coloranților alimentari este stipulat în actele normative internaționale și naționale [4, 5].

Pe lângă impactul direct asupra aspectului alimentelor și percepției senzoriale, coloranții exercită un rol hotărâtor pentru asigurarea inofensivității și calității alimentelor. Creșterea volumelor de fabricație a alimentelor, atât tradiționale, cât și celor nou-elaborate, este însoțită cu rata și mai mare de creștere a utilizării coloranților, scopul fiind ameliorarea calității senzoriale ale produselor și asigurarea eficacității economice ale întreprinderilor din industria alimentară.

Totodată, trendul ascendent menționat a evidențiat unele probleme legate de selectarea coloranților noi, din punct de vedere al aportului lor asupra calității alimentelor, influenței și inofensivității acestora asupra organismului uman.

Pe parcursul secolului XX și până în prezent au fost efectuate studii ample ale structurii și caracteristicilor fizico-chimice ale coloranților, tehnologiei de utilizare, inofensivității etc. Dezvoltarea științelor fundamentale a servit drept bază elaborării metodelor moderne de cercetare, care permit determinarea caracteristicilor și proprietăților coloranților, care nu au fost cunoscute până acum. Este evident faptul, că un colorant alimentar se apreciază prin valorile indicatorilor fizico-chimici și prin proprietățile sale funcționale, precum și prin aportul pozitiv al acestui colorant pentru formarea aspectului produsului alimentar [6].

Concomitent, o atenție deosebită a cercetătorilor se acordă aprecierii toxicității potențiale a coloranților alimentari. În rezultatul cercetărilor voluminoase și multilaterale, efectuate recent, au fost formulate cerințele fundamentale, cărora trebuie să corespundă compușii chimici naturali și sintetici, utilizabili în calitate de coloranți alimentari.

Proprietățile unui colorant alimentar trebuie să satisfacă următoarelor restricții:

- compusul chimic, care oferă culoare nu trebuie să fie toxic, alergic și cancerigen;
- colorantul în formele industrială și comercială nu trebuie să conțină impurități nocive;
- colorantul alimentar nu trebuie să modifice gustul și mirosul natural ale produsului, în componența căruia acesta se introduce;
- pe parcursul depozitării produsului alimentar, colorantul trebuie să fie stabil la anumite valori ale pH, la temperaturile de depozitare a produsului, și, după caz, la expunerea la radiațiile solare (undele ultraviolete și vizibile).

Actualmente este bine cunoscut, că noțiunea de culoare este o interpretare subiectivă a totalității de semnale, parvenite din câmpul vizual al unui individ. Noțiunea de „culoare” în sensul aplicării ei la produsele alimentare are două aspecte puțin diferite:

- senzații subiective de culoare „obiectivă” propriu-zisă;
- părerea sau convingerea individului, cum trebuie să fie colorat alimentul anumit.

Culoarea alimentelor, care se apreciază calitativ cu termenii de „roșu”, „verde”, „galben”, „albastru” etc., caracterizează culoarea propriu-zisă.

Culoarea compușilor depinde de prezența în moleculele lor a unor grupări funcționale, care absorb selectiv diferite radiații ale luminii. În general, culoarea alimentelor este determinată de caracteristicile fizice ale radiațiilor electromagnetice absorbite și reflectate din intervalul foarte îngust de lungimi de undă, situat între 400...800 nm (tabelul 1.1).

**Tabelul 1.1. Relații dintre lungimea de undă absorbită și culoarea observată**

Culoarea absorbită	Maximum de absorbție, $\lambda$ , nm	Culoarea observată
Roșie	605 – 760	Verde – albastră
Portocaliu (oranj)	595 – 605	Albastră – verde
Galbenă	580 – 595	Albastră – indigo
Galben-verde	560 – 580	Violetă
Verde	500 – 560	Roșie
Verde – albastru	490 – 500	Portocalie (oranj)
Albastră – indigo	435 – 480	Galbenă
Violetă	400 – 435	Galbenă-verde

Din punct de vedere a științei despre structura chimică a materiei, culoarea este determinată de natura chimică ale compușilor organici și anorganici, în special, de prezența în structura acestor

molecule ale purtătorilor de culoare – grupărilor funcționale de bază, numite „grupele cromofore” sau „cromofori”, și a celor secundare – „grupelor auxochrome” sau „auxocromilor”.

Aceste grupări absorb selectiv radiații din domeniul vizibil (400 – 800 nm) cu anumite lungimi de undă. Fiecărei grupări cromofore îi corespunde una sau mai multe benzi de absorbție în domeniul vizibil al spectrului undelor electromagnetice. Grupările cromofore întotdeauna conțin una sau mai multe legături duble. Exemple tipice de cromofori [7]:

- nitrozo ( $-N=O$ );
- nitro ( $-NO_2$ );
- azo ( $-N=N-$ );
- carbonil ( $>C=O$ );
- legături duble ( $=$ ) și duble conjugate;
- compușii chimici cu legături duble conjugate, adică acelea, în care se realizează consecutivitatea liniară și ciclică de tipul  $-C=C-C=C-C=C-$ .

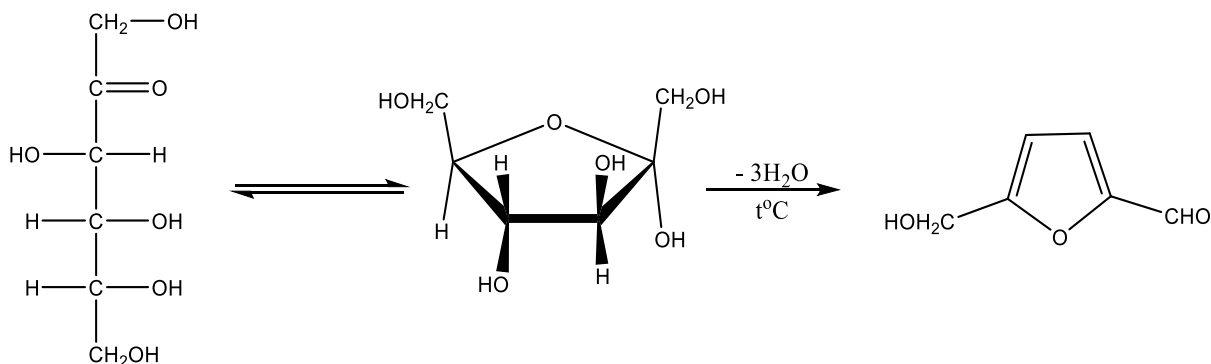
În structura moleculelor coloranților se găsesc grupările funcționale auxochrome, care nu au proprietăți proprii de generare a culorii. Funcția grupărilor auxochrome constă în modificarea structurii grupelor cromofore, de obicei, prin substituția atomului de hidrogen, ce contribuie la intensificarea culorii. Prezența diferitor combinații ale grupelor auxochrome, atașate prin legăturile covalente la cromoforul de bază, determină o varietate mare de compuși chimici naturali cu proprietăți de coloranți alimentari. Grupările auxochrome, frecvent întâlnite în compuși naturali sunt: grupa hidroxil ( $-OH$ ), grupa amino ( $-NH_2$ ), grupa carboxil ( $-COOH$ ) și altele.

## **1.2. Impactul modificării compușilor chimici asupra aspectului produselor alimentare**

Procesarea termică a compozițiilor alimentare este una dintre cele mai frecvent utilizate procedee în fabricarea produselor alimentare. La temperaturile de 20 – 25°C, modificarea culorii alimentelor este puțin semnificativă, crescând treptat în intervalul de 25 – 80°C [8]. Cu majorarea temperaturii prelucrării alimentelor, la temperaturi mai înalte de 80°C, modificarea culorii se accelerează. Reacțiile chimice, care provoacă schimbarea culorii alimentelor, sunt diferite. Viteza reacțiilor de schimbare a aspectului cromatic depinde de compoziția chimică a alimentelor, temperatura, valorile pH a mediului, activitatea apei și compoziția chimică. Pentru a proteja aspectul natural al alimentelor, este necesar de cunoscut acele modificări chimice, care provoacă degradarea coloranților și înrăutățirea culorii.

Un exemplu cunoscut de modificarea culorii este caramelizarea mono- și dizaharidelor în compoziții alimentare. Caramelizarea reprezintă un proces chimic complex. Tratatamentul termic

îndelungat provoacă descompunerea glucozei, fructozei cu transformarea lor în 5 – hidroximetilfurfural, 5-HMF, galben și în derivații de culoare brună (figura 1.1) [9].

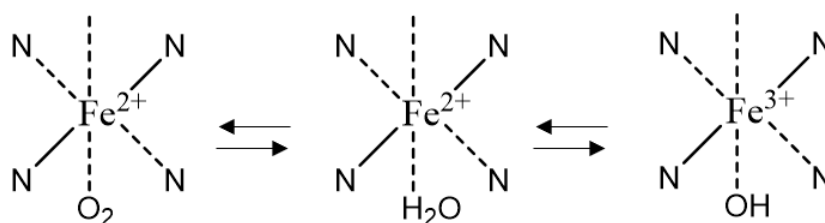


**Fig. 1.1. Reacția de transformare a D – fructozei în hidroximetilfurfural**

Prezența a 5-HMF în unele alimente, de exemplu, în produse lactate, fructe și legume deshidratate sau concentrate, provoacă modificarea culorii în culoarea brună. În afară de formarea 5-HMF, mono- și dizaharidele sunt supuse degradării profunde cu transformare în compuși guminici, care au masa moleculară mare, sunt de culoare neagră și posedă un gust amar. Acumularea substanțelor guminici conduce la diminuarea calității alimentelor.

Proteina țesutului muscular, mioglobina, determină culoarea roșie a cărnii. Mioglobina, Mb, reprezintă o caracteristică senzorială importantă în formarea aspectului cărnii și a produselor din carne. Nucleul metal-organic al mioglobinei conține fier cu valența doi, Fe(II), care determină culoarea roșie a cărnii proaspete. Mioglobina prin chemosorbție adăunează o moleculă de oxigen și se transformă în oximioglobină de culoare roșie pronunțată [10].

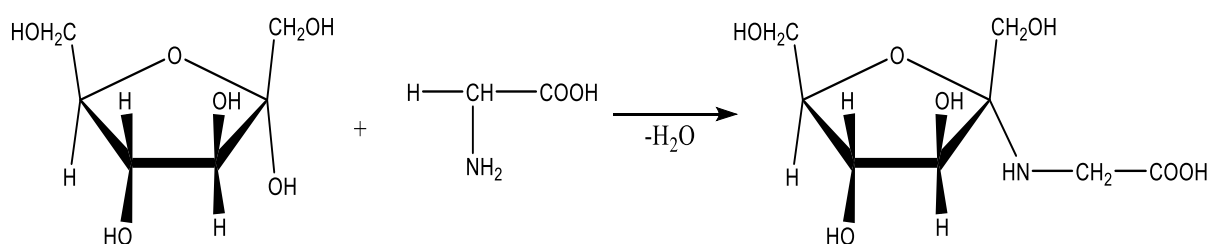
Peste o perioadă îndelungată de timp, oxigenul prezent în structura oximioglobinei oxidează cationul de fier cu valența doi, Fe(II), în fier cu valența trei, Fe(III), ce conduce la transformarea oximioglobinei în metmioglobină, MetMb, (figura 1.2).



**Fig. 1.2. Schema transformării mioglobinei în metmioglobină**

Metmioglobina este un pigment de culoare cafenie stabilă, care modifică aspectul natural al cărnii. De asemenea, oxidarea oximioglobinei poate conduce la formarea compușilor de culoare verde. Culoarea straturilor interioare ale cărnii, care nu au acces la oxigen, se modifică în culoare cenușie, datorită reacției  $Mb \rightarrow MetMb$  [10].

Reacția de interacțiune a proteinelor, peptidelor și aminoacizilor cu zaharuri reducătoare, sau cu compuși carbonilici aduce la formarea compușilor de culoare brună, care se numesc melanoidine. Reacția Maillard se desfășoară spontan în procesul de obținere a produselor de origine vegetală și animală. De exemplu, interacțiunea D – fructopiranozei cu aminoacidul glicină duce la formarea 1-fructozilaminei cu aspect cenușiu (figura 1.3) [11].



**Fig. 1.3. Schema reacției de formare a 1-fructozilaminei din fructoză**

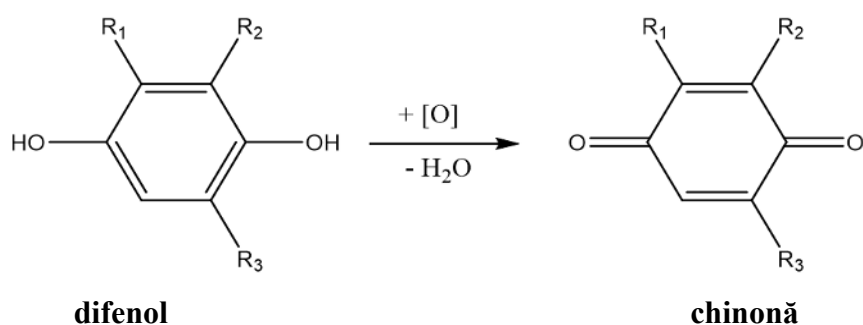
Reacția Maillard este destul de complexă și duce la formarea a mai multor compuși de culoare brună și cenușie în diferite produse alimentare de origine vegetală și animală.

Viteza reacțiilor de îmbrunare depinde de structura chimică a glucidelor. În conformitate cu structura chimică, activitatea pentozelor, hexozelor și dizaharidelor poate fi prezentată în următoarele serii:

- pentoze: D – riboză > D – xiloză > L – arabinoză;
- hexoze: D – fructoză > D – galactoză > D – manoză > D – glucoză;
- dizaharide: maltoză > lactoză > zaharoză.

Transformarea polifenolilor din stare redusă în stare oxidată conduce la formarea produselor de culoare brună, care denaturează aspectul de prospețime a produselor alimentare. Viteza maximală a reacției enzimatică dintre oxigen molecular cu polifenoli se observă în primele minute la tăierea sau zdrobirea fructelor și legumelor. În acest timp sunt supuși oxidării leucoantocianii, catechinele, antocianii, acizii cofeici, acidul clorogenic, care ușor se oxidează și se transformă în compuși de culoare portocalie ori de culoare brună. Intensitatea culorii crește odată cu sporirea absorbției oxigenului molecular și depinde de concentrația oxigenului dizolvat. Spre exemplu, prima etapă a reacției de oxidare biochimică a polifenolilor include interacțiunea lor cu oxigenul în forme active cu formarea chinonelor (figura 1.4):





**Fig. 1.4. Schema oxidării para-difenolilor în para-chinone**

În continuare, polifenolii oxidați (chinone) sunt supuși reacțiilor de polimerizare și policondensare, care conduc la formarea compușilor de culoare brună.

De asemenea, polifenolii prin interacțiunile cu proteine favorizează formarea complexelor polifenol – proteină, care conțin grupe chinonice și heteroatomii de azot, astfel fiind structural similari cu pigmentul melanina de culoare brună.

Prin urmare, se poate de constatat, că procesul de pierdere a culorii naturale ale produselor alimentare este complex și se petrece în rezultatul desfășurării mai multor reacții chimice și biochimice. Una din direcțiile posibile de a proteja culoarea alimentelor este încorporarea coloranților naturali, însă care nu suferă astfel de transformări.

Deși majoritatea cercetărilor în acest domeniu au fost îndreptate către determinarea influenței efectului de brumare asupra culorii și gustului produselor alimentare, se poate de presupus, că există și un efect notabil asupra texturii alimentelor, îndeosebi la un grad avansat de desfășurare a reacției. De exemplu, în urma distrugerii grupărilor amine în timpul reacției de brumare poate rezulta scăderea capacității proteinelor de a se hidrata [12].

### **1.3. Aditivii alimentari cu proprietăți de colorare**

Compușii chimici, care sunt permisi pentru introducerea în compoziția alimentelor, prezintă o clasă de compuși numiți „aditivi alimentari”. În prezent, utilizarea aditivilor alimentari la nivel internațional și național este reglementată de Comisia „Codex Alimentarius” a Organizației Națiunilor Unite pentru Alimentare și Agricultură, ONUAA (UNFAO) și Organizației Mondiale a Sănătății, OMS (WHO).

În conformitate cu Regulamentul CE 1333/2008 din 16 decembrie 2008, adaptat prin Directiva Parlamentului și Consiliului European privind aditivii alimentari, se stabilește definiția coloranților alimentari, ca fiind constituenți naturali ai produselor alimentare, care nu pot fi

consumați în calitate de produs alimentar și care nu pot fi utilizați ca ingredient pentru producerea alimentelor [5].

Una din direcțiile principale de utilizare a coloranților, conform Directivei Parlamentului și Consiliului European 94/36 EC din 30 iunie 1994, constă în introducerea lor în produsele alimentare pentru restabilirea culorii, care a fost afectată în urma prelucrării, depozitării, ambalării și distribuției produsului finit sau pentru colorarea unui produs, inițial lipsit de culoare [7].

Comisia „Codex Alimentarius” elaborează și modifică în contextul unor date științifice noi și publică listele reînnoite ale coloranților, care sunt recomandați pentru utilizare în diferite ramuri ai industriei alimentare [13].

Pe baza listei coloranților recomandați pentru utilizare de „Codex Alimentarius”, fiecare stat sau formațiunile interstatale aprobă lista coloranților, care sunt permisi pentru utilizare în spațiul geografic și geopolitic respectiv. În Republica Moldova este actuală lista oficială a coloranților admiși pentru utilizare în fabricarea produselor, care s-a publicat în Regulamentul sanitar privind aditivii alimentari, aprobat prin Hotărârea Guvernului nr. 229 din 29.03.2013 cu modificările ulterioare [4].

În cadrul listei oficiale de clasificare funcțională a aditivilor alimentari, elaborate de Comisia Internațională „Codex Alimentarius”, aditivii alimentari au fost divizați în câteva clase. Majoritatea claselor mai sunt separate în grupe. În cadrul sistemului de codificare a tuturor aditivilor, coloranții alimentari au fost plasați într-o clasă specială, care cuprinde compușii cu atribuirea codurilor E 100 – E 199.

Din punct de vedere a structurii chimice, coloranții alimentari pot fi divizați astfel:

- coloranți naturali (clorofile, antocieni, carotenoide, calcone, naftochinone, betalaine, etc.);
- coloranți artificiali, obținuți prin modificarea chimică a compușilor naturali: hidroliza în diferite medii, oxidarea sau modificarea structurii grupelor funcționale, complexarea compușilor naturali cu ionii metalelor;
- coloranți sintetici (azocompușii – tartrazina, ponceau; derivații sintetici ai indolului etc.).

### ***1.3.1. Proprietățile funcționale ale coloranților sintetici***

Coloranții sintetici (obținuți prin sinteza chimică), sunt mult mai efectivi din punct de vedere tehnologic, decât cei naturali. Ei au o putere de colorare mai mare, în comparație cu compușii naturali, sunt destul de rezistenți la modificările temperaturii și valorilor pH. Coloranții alimentari sintetici reprezintă o gamă destul de largă de compuși din diferite clase (tabelul 1.2).

În tehnologiile alimentare contemporane, coloranții sintetici sunt utilizați pe larg în procesele de preparare a alimentelor. Nuanța stabilă a culorii, productivitatea excelentă a liniilor

moderne de producere a alimentelor, randamentele foarte mari și costul relativ modest de obținere a coloranților pe calea sintetică – toate acestea au adus la utilizarea predominantă a coloranților sintetici în fabricația produselor alimentare.

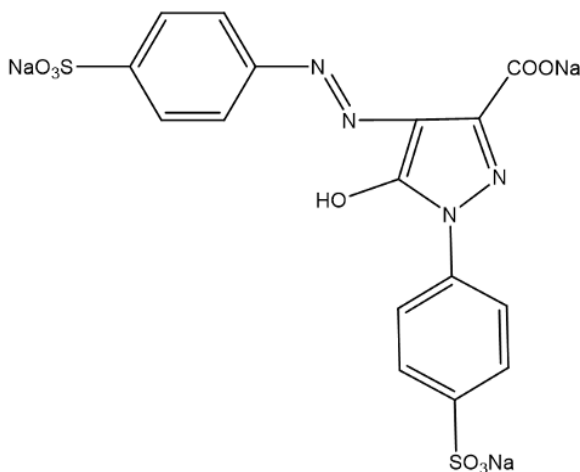
**Tabelul 1.2. Lista coloranților sintetici din Codex Alimentarius**

Numărul E	Denumirea coloranților	Culoarea	Modul de utilizare
E 102	Tartrazina	Galbenă	DZA
E 104	Galben de chinolină	Galbenă	DZA
E 110	Galben FCF	Galbenă	DZA
E 122	Azorubina	Roșie	DZA
E 124	Ponceau 4R	Roșie	DZA
E 129	Roșu allura AC	Roșie	DZA
E 131	Albastru patent V	Albastră	DZA
E 141	Complecșii de Cu(II) ai clorofilei	Verde	<i>quantum satis</i>
E 142	Verde S	Verde	DZA
E 143	Verde fast FCF	Verde	DZA

Nota: DZA – doza zilnică admisibilă

Structura chimică a moleculelor coloranților sintetici include grupările cromofore de tip „azo” ( $-N=N-$ ), grupări auxochrome carboxilice, hidroxilice, aminice etc.

Tartrazina, E 102, (figura 1.5) este un azo-compus heterociclic, care reprezintă un colorant galben, solubil în apă și este utilizat la fabricarea diferitor produse alimentare.



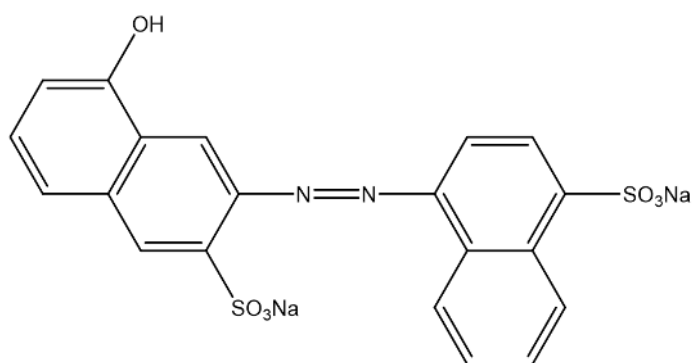
**Fig. 1.5. Structura chimică a moleculei de tartrazină, E 102**

Deseori, tartrazina este utilizată în băuturile non-alcoolice împreună cu un alt colorant galben sintetic, galben FCF, sau E 110. Fiind foarte polare, moleculele coloranților se eluează foarte repede deodată după trecerea „volumului mort”, ceea ce face determinarea lor simultană foarte dificilă prin metoda HPLC. Varianta metodei HPLC, elaborată de Amin [14] și colaboratori,

nu este potrivită pentru determinarea simultană a coloranților, deoarece timpul de retenție a acestor coloranți prezintă diferențe de 20 de minute. Studiile lui Agbokponto [15] și colaboratori au demonstrat, că amestecul de acetonitril ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) și acetat de amoniu ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ), în calitate de fază mobilă, permite separarea tartrazinei și sunset yellow FCF într-un timp mai scurt cu obținerea picurilor separate cu vârfuri bune, ascuțite.

Azorubina, E 122 (figura 1.6), este un colorant hidrosolubil de culoare roșie, stabil la  $100^\circ\text{C}$ , din care cauză este utilizat pentru colorarea alimentelor, care sunt supuse diferitor tratamente termice.

Unele investigații demonstrează, că azorubina interacționează cu proteinele, perturbând funcția biologică normală a albuminei serice, având, de asemenea, un efect negativ asupra structurii colagenului, ceea ce prezintă riscuri potențiale pentru sănătatea pielii. Cercetările în domeniul fitotoxicității au constatat, că concentrațiile mari de azorubină au un efect inhibitor semnificativ asupra creșterii grâului [16].



**Fig. 1.6. Structura chimică a moleculei de azorubină, E 122**

În pofida faptului, că utilizarea unor coloranți sintetici în țările UE este interzisă, totuși, în unele țări ale Europei de Est și Asiei utilizarea lor este absolut legală [17]. Legislația acestor țări stipulează diminuarea riscurilor, pe care coloranții sintetici prezintă pentru sănătatea umană. Astfel, utilizarea lor în compoziții alimentare trebuie să corespundă următoarelor cerințe:

- respectarea dozei zilnice acceptabile (DZA);
- nedepășirea concentrației admisibile în produs alimentar [17].

Aceste două condiții impun producătorii să respecte modul de utilizare a coloranților sintetici în tehnologia de fabricație a produselor alimentare. Discuțiile specialiștilor în domeniu referitor la utilizarea coloranților sintetici ridică multe divergențe, deoarece nu toți coloranții sintetici au un efect negativ confirmat. Studiile, efectuate cu participarea unor grupe de voluntari,

au demonstrat, că consumul coloranților sintetici potențial toxici, dar în cantitățile sub DZA, nu provoacă efecte toxice [18].

Pe de altă parte, o grupă de coloranți se află sub control strict datorită efectelor sale negative demonstrate. Din acești coloranți fac parte: albastru de brilliant FCF, E 133, galben de chinolină, E 104, tartrazina, E 102, azorubină, E 122. Este constatat, că acești coloranți provoacă unele efecte negative, în special asupra sistemului nervos [19]. De asemenea, au fost raportate tulburări de hiperactivitate, scăderea atenției, diferite reacții alergice, intoleranțe alimentare și altele [20, 21]. Din cauza că allura red AC, este potențial cancerigenă, utilizarea colorantului respectiv, în mai multe țări din Europa a fost interzisă [22].

Grupările chimice ale coloranților naturali, care au capacitatea de a oferi culoarea produselor alimentare, sunt de natură non-proteică, cu greutatea moleculară mică, care stimulează sistemul imunitar prin interacțiunea cu proteinele, acționând ca haptene (molecule mici, care provoacă răspunsul sistemului imunitar). Reacțiile alergice în urma consumului coloranților naturali, de exemplu, carmin și anatto, au fost observate ocazional și au fost asociate de prezența reziduurilor proteice [21].

În pofida faptului, că consecințele utilizării coloranților menționați anterior sunt destul de grave, unii din acești coloranți sunt frecvent utilizați de la începutul secolului XX. Printre ei se numără tartrazina – colorant de culoare galbenă, și azorubină – colorant roșu, avantajul cărora este solubilitatea bună în apă. În prezent, în Republica Moldova, acești coloranți nu sunt interziși pentru utilizare pentru fabricarea produselor alimentare.

### ***1.3.2. Proprietățile funcționale ale coloranților naturali***

Coloranții naturali prezintă pigmenți de origine vegetală sau animală. De regulă, acești coloranți se obțin prin extragere din plante, semințe, pielețe, rădăcini etc. Unii coloranți naturali exercită și alte funcții, pe lângă cele de colorare. De exemplu, caratenoidele, catehinele, glicozidele cianidinice reprezintă compuși biologic activi cu impact pozitiv asupra valorii biologice ale alimentelor.

Având în vedere, că colorarea produselor alimentare cu coloranți naturali, de obicei este privită ca o opțiune mai sănătoasă comparativ cu utilizarea coloranților sintetici, definiția și acceptarea lor, totuși, prezintă anumite probleme de procedura de implementare:

- definiția produsului (prezintă un compus pur, oleorezină, soluție apoasă etc.), denumirile și structura chimică;
- caracteristica și utilizarea funcțională (solubilitatea, intervalul de topire etc.);

- liste de teste și criterii de puritate: prezența solvenților reziduali, metalelor grele etc. [23].

În tabelul 1.3 este prezentată lista coloranților naturali din lista „Codex Alimentarius” [24], admiși pentru utilizare în industria alimentară a RM.

**Tabelul 1.3. Lista coloranților naturali, admiși pentru utilizare *quantum satis* în Republica Moldova**

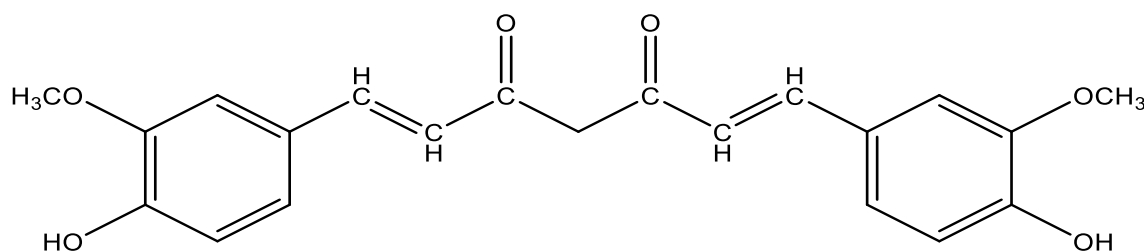
Codul E	Denumirea colorantului	Culoarea	Modul de utilizare
E 100	Curcumina	Galbenă	<i>quantum satis</i>
E 101	Riboflavina; Sarea de sodiu a riboflavinei, 5-fosfat	Galbenă	<i>quantum satis</i>
E 120	Carmin	Roșie	<i>quantum satis</i>
E 132	Indigo; indigocarmina	Albastră	<i>quantum satis</i>
E 140	Clorofila; clorofilina	Verde	<i>quantum satis</i>
E 150 a, b, c, d	Caramel	Brună	<i>quantum satis</i>
E 160 a, b, c, d, e	Carotenoidele: caroten, annatto, lycopina, extract de ardei roșu	Galbenă, portocalie, roșie	<i>quantum satis</i>
E 161 b, g	Luteină (b), cantaxina (g)	Portocalie	<i>quantum satis</i>
E 162	Betaina	Roșie	<i>quantum satis</i>

Coloranții naturali de origine vegetală sau animală se obțin în forme de concentrate apoase, geluri, sau pulbere. Din punct de vedere a compoziției chimice, coloranții naturali reprezintă sisteme mai rar mono- și mai des, policomponente. Coloranții de origine vegetală, care se extrag din petalele florilor, din frunze, fructe, rădăcini și din alte organe ale plantelor, deseori nu sunt solubili în apă. În acest caz ele fac parte din clasa pigmentilor.

În general, o bună parte de coloranți naturali din surse comestibile nu sunt nocivi și sunt considerați bio-coloranți [25]. Din cauza comestibilității lor, bio-coloranții pot fi utilizați în produsele alimentare conform principiului *quantum satis*, care presupune adăugarea colorantului în cantitățile aproape nelimitate (rezonabile din punct de vedere economic), necesare pentru obținerea unui efect senzorial dorit.

De exemplu, colorantul alimentar curcumina, E 100, (figura 1.7), se extrage din materia primă curcumă (*Curcuma longa*). Este un colorant natural de culoare galbenă, insolubil în apă. Se utilizează la producerea margarinei, grăsimilor colorate, vinurilor, gemurilor, jeleurilor, marmeladei, pateurilor, salamurilor și produselor din peste.

Molecula de curcumină conține doi cromofori identici, alcătuiți din cinci legături duble conjugate, ambele fiind atașate la aceeași gruparea metilenică centrală. Fiecare cromofor mai conține câte două grupări auxochrome – OH și – O – CH<sub>3</sub> (figura 1.7).

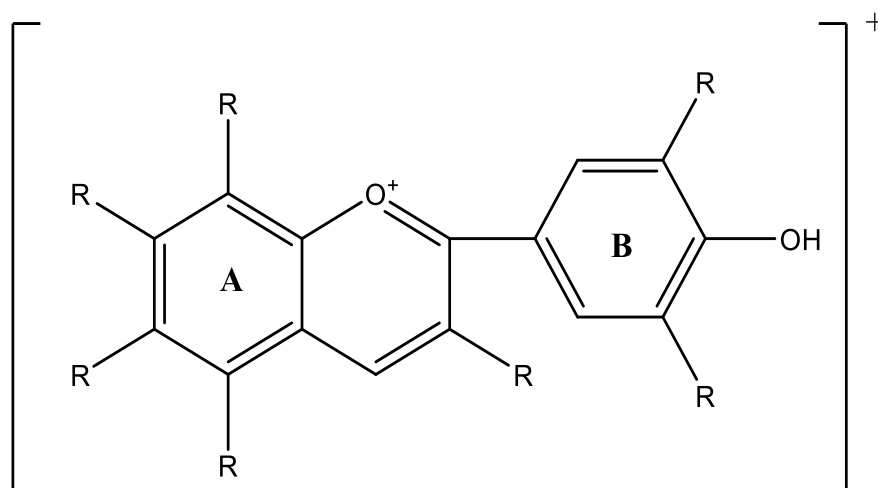


**Fig. 1.7. Structura chimică a moleculei de curcumină, E 100**

Coloranții roșii (antocieni, betanină și calcon cartamina, care este obiectul de studiu a prezentei lucrări), au multe trăsături comune, care se referă la stabilitatea lor joasă față de încălzire, degradarea rapidă în medii slab bazice, dependența puternică a nuanței lor de valoarea pH-lui, interacțiunii cu polizaharide și alți biopolimeri.

Pigmenții antocianici, codificați prin E 163, se găsesc în majoritatea fructelor și legumelor și în produsele procesării acestora. Baza structurii chimice a antocianilor este cationul de fenilbenzopiriliu (flaviliu), format din nucleul benzopirilic (A) și inelul fenolic (B).

În lipsa legăturilor nucleului flavilic cu hidrați de carbon, cationul de flaviliu se numește antocianidină. Din punct de vedere chimic, antocianii sunt glicozide cationului de flaviliu (figura 1.8).

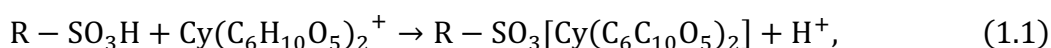


**Fig. 1.8. Structura chimică a cationului de flaviliu**

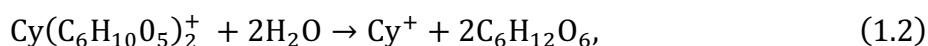
Având în vedere, că coloranții antocianici sunt instabili, utilizarea lor în industria alimentară este aproape imposibilă pentru un șir larg de produse. Totodată, cercetările, efectuate inclusiv și la Facultatea Tehnologiei Alimentare a Universității Tehnice a Moldovei, au demonstrat, că extractele de antocieni posedă activitate reducătoare și antiradicalică, care depășește valorile

respective ale altor polifenoli și a acidului ascorbic [26]. Extractele de antocieni în medii acide posedă culoare roșie stabilă, iar în medii alcaline capătă culoare albastră. Din această cauză, utilizarea antocienilor depinde de pH – ul produsului alimentar. Antocienii se utilizează pe scară largă în industria produselor, care nu suferă procesarea termică îndelungată: băuturilor, sucurilor [7], precum și a produselor de cofetărie.

Pentru obținerea coloranților antocianici în starea pură, au fost propuse diferite procedee care implică utilizarea sarcinii pozitive a cationului de flaviliu [27, 28]. Astfel, materia primă, bogată în antocieni (în original – fructe de *Aronia melanocarpa* E.) se mărunțește, și se extrage cu amestec apă-etanol acidulat cu acid clorhidric 1%, pentru a stabiliza starea flavilică a antocienilor. Procesul de extracție are loc circa 30 – 60 minute la temperatura camerei. Urmează extracții consecutive din aceeași probă de materie primă, ciclul se efectuează total de 4 ori. Fraakțiile obținute ale extractului se unesc, extractul unit se diluează cu volum triplu de apă. Extractul diluat se centrifughează pentru a elimina fracția solidă coloidală. Soluția străvezie de antocieni se centrifughează și se prelucrează cu H-sulfocationit, având loc reacția 1.1 [29]:



Sulfocationitul în forma de antocieni, R-SO<sub>3</sub>[Cy(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], se spală consecutiv cu apă distilată și etanol. Extracția antocienilor are loc cu etanol de 60 – 80%, care conține până la 1,5% acid clorhidric, la temperatura moderată, de la 60 până la 70°C. Totodată, în condiții nominalizate, are loc hidroliza parțială a antocienilor naturali (glucozidelor) până la aglicon, după 1.2 [26]:



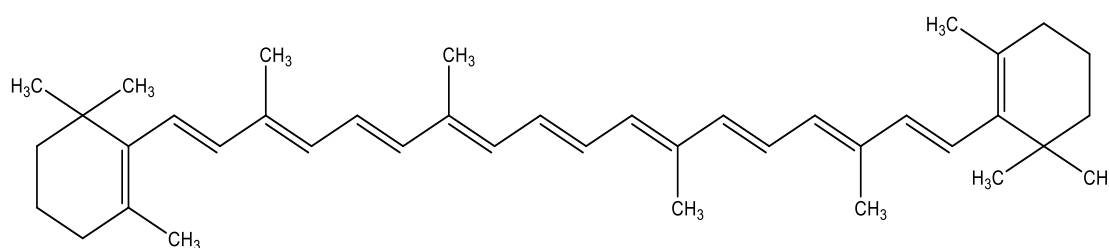
Pentru cercetările efectuate în cadrul prezentei teze, îndeosebi în contextul obținerii unui colorant roșu, cartaminei (care, cum va fi demonstrat în Capitolul III, este stabilizat puternic, dacă se găsește în faza biopolimerului - celulozei), prezintă interes următoarele caracteristici a procesului de separare a antocienilor din materii prime vegetale:

- se observă o influență puternică, controversată (stabilizatoare și destabilizatoare, în funcție de alte condiții) a pH-lui la toate etapele de manipulare a colorantului roșu;
- pentru extracție se folosește un polimer sintetic cu grupele funcționale -SO<sub>3</sub>H (sulfocationit), care interacționează chimic cu colorantul, parțial destabilizându-l prin formarea agliconului. Reacția respectivă are loc prin hidroliza legăturilor eterice C-O-C;

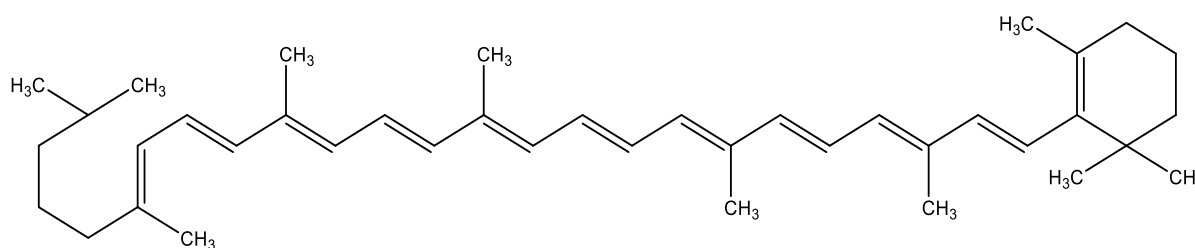


- datorită solubilității mai joase în apă a agliconilor, acestea prezintă interes mai mic pentru industria alimentară, decât glicozidele naturale nehidrolizate.

Carotenoidele formează un grup de aditivi codificat prin E160a. Cea mai evidentă trăsătură distinctivă al acestei grupe, este forma moleculei, care prezintă un lanț polienic (figurile 1.9, 1.10), care poate fi extins până la 15 legături duble conjugate [30]. Acestea posedă spectrul caracteristic de absorbție în regiunea vizibilă a spectrului, cu  $\lambda_{\max}$  420...480 nm, și, drept consecință, culoarea galbenă sau portocalie.



**Fig.1.9. Structura chimică a moleculei de  $\beta$ -caroten, E160a**



**Fig.1.10. Structura chimică a moleculei  $\gamma$ -caroten, E160e**

Pe lângă proprietățile de colorare, unii reprezentanți ale carotenoidelor posedă proprietăți pro-vitaminice, deoarece au capacitatea de a se scinda în organismul uman transformându-se în vitamina A.

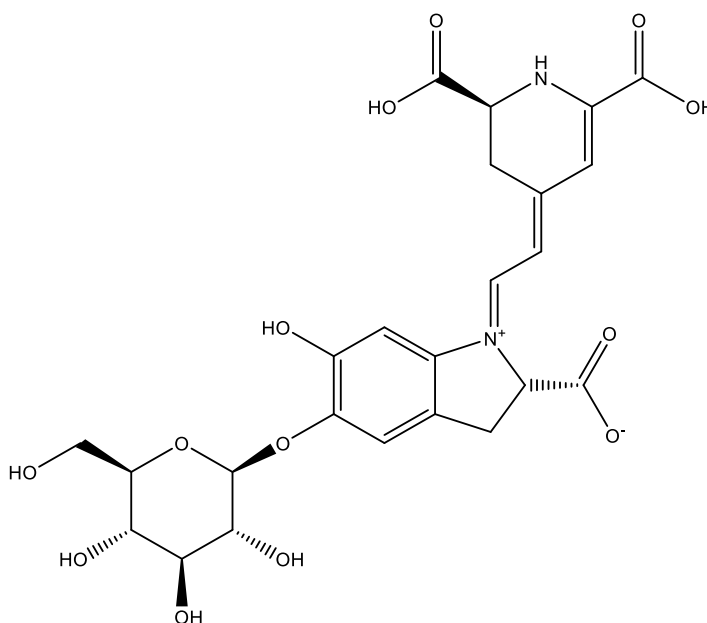
Deseori, carotenoidele provin nu doar din plantele superioare, dar și din fungi, bacterii, alge și animale. Carotenoidele sunt pe larg utilizate în industria alimentară în calitate de coloranți naturali. Inițial ca surse de carotenoide au fost utilizate extractele de boia de ardei, annato, roșii și bostan. Trebuie de menționat, că aceste extracte nu reprezintă carotenoide în stare pură, sau un amestec cu compoziția chimică constantă, compus din aceleași substanțe, dar conține componente cu diferite proprietăți, una dintre care este aroma foarte puternică. Acest fapt limitează considerabil utilizarea extractelor în industria alimentară [30].

Din carotenoide mai puțin cunoscute face parte gosipol, care se conține în semințele de bumbac. Gosipol și produsele sale de conversie colorează uleiul din semințele de bumbac în

culoarea galbenă închisă sau maronie. Până în prezent nu au fost stabilite, care sunt efectele utilizării gosipolului asupra organismului uman [31].

Această precizare se găsește și în Directiva Parlamentului și Consiliului European 94/36 EC, din 30 iunie 1994, care prin paragraful „3” al articolului „1” menționează, că produsele alimentare uscate sau concentrate, care sunt utilizate în calitate de ingrediente la fabricarea altor produse alimentare, datorită proprietăților sale aromatice, nu se consideră coloranți, chiar dacă posedă astfel de efect secundar (paprica, șofran, turmeric) [32].

Betanina, E162, (figura 1.11) este un colorant natural alimentar de culoare roșie, aprobat pentru utilizare în industria alimentară prin Regulamentul (UE) nr. 1129/2011 al Comisiei din 11 noiembrie 2011 și prin HG nr. 229 pentru aprobarea Regulamentului sanitar privind aditivii alimentari din 5 aprilie 2013 al Republicii Moldova [4]. Extractele de betanină sunt stabile într-un interval larg al pH – lui, de la 3 până la 7, ceea ce asigură utilizarea betaninelor pentru protejarea culorii roșie ale alimentelor acide și neutre. Temperaturile înalte de mai mult de 60°C influențează negativ asupra stabilității betaninelor, provocând degradarea colorantului și pierderea culorii.



**Fig. 1.11. Structura chimică a moleculei de betanină, E 162**

A fost demonstrat, că extractele de betanină sunt mai sensibile la temperaturile ridicate, decât extractele de antociani sau carotenoide [33]. Stabilitate satisfăcătoare la temperaturile scăzute face din betanine coloranți adecvați pentru încorporarea lor în înghețată, iaurturi și băuturi răcoritoare, cocktailuri cu fructe, dulciuri, jeleuri și produse din carne [34]. Principala sursă de betanină este sfecla roșie [35], însă apar tot mai multe surse pentru obținerea betaninei, de exemplu, *Opuntia*

*stricta*. Betanina se obține din acest fruct, utilizând patru procese tehnologice: spălarea, extracția, centrifugarea și concentrarea. Indicii de culoare a colorantului obținut au fost comparați cu diferiți coloranți comercializați sub formă de concentrat (sfecla roșie, morcov roșu și pielița de struguri negri) [36]. S-a constatat, că colorantul obținut din *Opuntia stricta* posedă o culoare roșie-violetă mai atractivă, decât mostrele de coloranți, obținute din sursele nominalizate.

Coloranții naturali din vegetații comestibile nu prezintă pericol pentru sănătate chiar și dacă sunt consumați în doze relativ mari (grame). Astfel, pentru ele devine aplicabil principiul *quantum satis*, care permite adăugarea lor în cantitățile necesare (dar rezonabile) pentru obținerea efectului tehnologic dorit [4]. Totodată, coloranții naturali deseori pot provoca alergii și șocuri anafilactice. Din această cauză, utilizarea coloranților naturali în alimentele destinate sugariilor și copiilor mici este interzisă [4].

#### **1.4. Particularitățile utilizării coloranților în obținerea compozițiilor alimentare**

Prima impresie, care consumătorii obțin în procesul de selectare și de consum a produselor alimentare, sunt senzații vizuale – culoarea percepută. Pe parcursul dezvoltării culturii alimentației, populația omenească și-a dezvoltat unele senzații psiho-fiziologice, emoționale, care se asociază cu calitatea alimentelor consumați.

De regulă, culorile cele mai preferate pentru alimentele de consum de rutină sunt culorile corespunzătoare cu cele naturale. În „rider”-ul consumatorului, produsele cu conținut de banane trebuie să fie galbene, sos de tomate este „bun”, dacă are culoare roșie, și nu una portocalie, iaurt cu kiwi trebuie să aibă nuanța pulpei de kiwi, dar nu una galbenă etc. [37].

Culorile alimentelor cu tonalitate deschisă, (portocalie, galbenă, roșie etc.) stimulează pozitiv funcționarea sistemului digestiv al omului. Aspectul alimentelor cu culoare cenușie, brună, galben-verde, conduce la scăderea apetitului [38].

Procesarea tehnologică a materiilor prime duce la schimbările culorilor naturale ale alimentelor. Cele mai profunde modificări apar în urma oxidării chimice și biochimice sau în urma degradărilor termice ale moleculelor coloranților. În primul rând, datorită activității chimice ridicate, sunt supuși modificărilor oxidative clorofila și antocienii. În urma reacției Maillard [11] produsele alimentare tratate termic sunt supuse acumulării compușilor de culoare brună, care modifică spre rău aspectul produselor alimentare finite.

Una din căile pentru restabilirea culorii naturale ale alimentelor tratate termic constă în adăugarea coloranților cu culorile respective în produsul finit (de exemplu, în pasta de tomate).

În tabelul 1.4 este prezentată o grupă de coloranții sintetici, încorporarea cărora în produsele alimentare este strict reglementată de directivele Comisiei Europene, ei având un impact negativ asupra sănătății organismului uman [39].

**Tabelul 1.4. Coloranții sintetici care prezintă risc pentru sănătatea organismului uman**

Denumirea	Codul	Culoarea	Utilizarea în produsele alimentare
Tartrazina	E 102	Galbenă	Băuturi răcoritoare, jeleuri, bomboane
Galben de chinolină	E 104	Galbenă	Băuturi, medicamente farmaceutice
Galben FCF	E 110	Galbenă	Dulciuri, înghețată, băuturi alcoolice
Azorubina	E 122	Roșie	Iaurturi, jeleuri, dulceață, gem, conserve
Ponceau 4R	E 124	Roșie	Mărțipan, sosuri, dulciuri
Roșu allura AC	E 129	Roșie	Băuturi alcoolice, jeleuri

Pe lângă faptul, că coloranții sintetici se utilizează în produsele alimentare pentru a restabili culoarea naturală atrăgătoare, există încă o problemă legată de falsificarea produselor alimentare cu utilizarea coloranților cu scopul de a masca semnele falsificărilor [40, 41].

Grupele de produse alimentare cele mai frecvent falsificate, includ alimentele din categoria produselor cu preț ridicat: vinul, carnea, pește, mierea etc. [42]. Astfel, pentru a obține o colorație roșietică a peștelui, asemănătoare cu culoarea somonului roșu, se utilizează un amestec de coloranți sintetici, așa ca, ponceau 4R, E 124 și galben FCF, E 110, iar pentru a da o culoare galben - aurie peștelui afumat se utilizează amestecul de tartrazină E 102, cu galben FCF, E 110.

În prezent, abordările metodologice existente pentru determinarea conținutului de coloranți alimentari, nu permit controlul în toate grupele a produselor alimentare. O listă incompletă a produselor alimentare, pentru care este posibil să se efectueze un control analitic al conținutului de coloranți alimentari lasă posibilitatea utilizării lor nelegitime.

În același timp, analiza surselor publicate arată, că metoda cea mai frecvent utilizată, pentru determinarea cantitativă a coloranților este cromatografia lichidă de înaltă performanță, HPLC, cu UV-Vis detector [43]. Următoarea metodă, pe larg utilizată, este metoda HPLC cu detectarea de masă [44]. Una din problemele de bază a identificării coloranților este izolarea din matricea alimentară. Cele mai complexe, dar și cele mai relevante pentru analiză sunt produsele alimentare de origine animală, precum produsele din carne și din lapte.

Necesitatea identificării coloranților în produsele din carne se explică prin restricțiile impuse de utilizare a unei liste limitate de coloranți sintetici. Cu cele mai mari dificultăți se confruntă produsele fabricate prin tehnologia de extrudare, deoarece există problema extracției coloranților din matricea complexă, care include o cantitate mare de polizaharide și proteine. În același timp, dezvoltarea metodelor de extragere a coloranților din matricea polizaharidelor devine

în fiecare an tot mai actuală, datorită tendinței de îmbogățire a produselor alimentare cu fibre alimentare [45].

Având în vedere, că fabricarea coloranților naturali poate fi afectată în urma lipsei recoltei suficiente, urmată de schimbările climatice, există cazuri, când falsificării au fost supuși însăși coloranții naturali, de exemplu, colorantul natural din șofran și paprica sub formă de pulbere au fost amestecate cu roșu de sudan III [46], utilizarea căruia este interzisă în Uniunea Europeană.

Generalizând diferite informații din documentele oficiale și articole de cercetare, pot fi evidențiate următoarele direcții, pentru care utilizarea coloranților alimentari este admisă:

- elaborarea produselor alimentare noi;
- corecția culorii naturale ale produselor alimentare;
- stabilizarea culorii produselor alimentare procesate.

În restul cazurilor utilizarea coloranților este considerată drept falsificare. Nu este considerată o încălcare a legislației, dacă informația despre prezența coloranților cu riscurile potențiale de utilizare este indicată pe etichetele ambalajelor și este însoțită cu avertizare despre efectele negative, pe care acești coloranții pot provoca asupra sănătății consumătorilor, în special asupra sănătății copiilor.

Conform actelor normative [4], în prezent sunt enumerați produsele alimentare, în care nu se admite utilizarea coloranților alimentari [4]:

- produse alimentare pentru copii;
- produsele alimentare care nu au fost obținuți prin procesare;
- lapte, ouă, fructe, legume, mierea de albină, și altele.

Tendința contemporană de elaborare și fabricare a produselor alimentare noi, care vor putea corespunde după proprietățile sale organoleptice și nutriționale cu alimentele bogate în proteină de origine animală, duce la selectarea materiilor prime vegetale netradiționale, precum și elaborarea compozițiilor alimentare pe baza insectelor, sau, în perspectivă mai îndepărtată – a culturilor celulare speciale [47]. Reieșind din necesitatea dezvoltării acestei direcții, este necesar de elaborat și fabricat coloranți naturali noi, care vor putea fi utilizați la crearea acestor produse.

Mai mult decât atât, existența unui plan strategic al UE pentru înlocuirea coloranților sintetici cu cei naturali, a adus la formarea direcției noi de investigații, destinate identificării coloranților naturali inofensivi, pentru utilizarea lor ulterioară în tehnologia alimentară.

Actualmente, în SUA și UE sunt comercializați și aprobați pentru utilizare coloranți naturali din clasa carotenoidelor (din *Bixa orellana* L.), betaninelor (din *Beta vulgaris* L.), clorofilelor (din *Medicago sativa*) etc. [36]. În procesul de depozitare sau în urma procesării termice majoritatea coloranților naturali pot suferi modificări nedorite.

Adaosul pulberii din pielița de roșii, în calitate de colorant în produse alimentare, poate reduce procesul oxidativ și poate îmbunătăți durata de valabilitate a alimentelor. Proprietățile respective manifestă licopenele din roșii, anume aceste substanțe contribuie excelent la creșterea valabilității a hamburgerilor [48].

Studiul, în care s-au fabricat cârnăciorii de porc cu adaos de pulbere din pielița de roșii [49] a demonstrat, că culoarea cârnăciorilor cu 1,5% pulbere de roșii a fost instabilă în timpul depozitării, dar nu au fost observate modificări de culoare a cârnăciorilor cu 0,8% și 1,2% de pulbere. S-a dovedit, că pentru rezolvarea problemei majorării stabilității licopenului trebuie de redus temperatura procesului de extracție și de utilizat agenți de stabilizare [50], ceea ce în ansamblu permite înlocuirea colorantului artificial roșu allura AC.

Hofmann a demonstrat, că antocienii extrași din ridiche și cartofi roșii pot fi de asemenea utilizați ca alternativă naturală pentru înlocuirea colorantului sintetic roșu allura AC, E 129, pentru producerea unui tip de conserve din cireșe de maraschino [51]. Compararea indicilor de culoare a antocienilor la pH de 3,5 cu colorantul sintetic, au demonstrat identitatea nuanțelor de culoare roșie la colorantul sintetic și la cel natural. Totodată, trebuie de menționat, că sursele respective mai degrabă prezintă interes pur științific, decât practic, deoarece extracția coloranților din ele nu este avantajoasă economic, ori ele nu sunt potrivite pentru compozițiile alimentare.

Din această cauză un interes deosebit prezintă studiul diferitor surse vegetale, care conțin pigmenți în cantitățile înalte, și, totodată, posedă proprietăți tehnologice necesare.

În cercetările, efectuate la Facultatea Tehnologia Alimentelor a Universității Tehnice a Moldovei de doamna Aliona Ghendov-Moșanu și colaboratori, a fost demonstrat, că pomușoarele de cătină albă (*Hippophae rhamnoides* L.) conțin cantitățile semnificative de fitonutrienți, dintre care o parte alcătuiesc carotenoide, care acționează în calitate de antioxidanți și manifestă alte proprietăți funcționale, de exemplu, participă în biosinteza colagenului. Se propune obținerea coloranților naturali din diferite surse vegetale: fructe de scorușe negre (*Aronia melanocarpa* E.), fructe de măceș (*Rosa canina* L.) și altele [52].

Obținerea coloranților din sursele vegetale se realizează prin procesul de extracție, utilizând solvenții selectați în mod special. Din extractele obținute se elimină amestecul de coloranți, care în continuare este supus diferitor procese tehnologice de separare. Recent, se propun metode de stabilizare a coloranților prin microîncapsularea lor. Procedeele respective sunt elaborate pentru a îmbunătăți proprietățile tehnologice și a profita de valoarea biologică ale coloranților [53, 54].

### 1.5. Caracteristica generală a plantei șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.)

Direcțiile actuale în formarea unei alimentații sănătoase dictează necesitatea fabricării a produselor alimentare cu aditivi inofensivi de origine naturală [55]. Astăzi, plantele reprezintă unele dintre cele mai importante surse pentru obținerea substanțelor parafarmaceutice. Totalitatea de compuși biologic activi, care fac parte din materii prime vegetale, exercită o gamă largă de activități farmacologice, care, de regulă, nu provoacă efectele secundare adverse [56].

În baza deciziei UE privind trecerea la utilizarea exclusivă a coloranților alimentari în produsele alimentare, există necesitatea de identificare și selectare a materiilor prime, care vor corespunde cerințelor pentru rezolvarea problemei înlocuirii coloranților sintetici cu cei naturali.

O plantă de perspectivă pentru obținerea coloranților este șofrănelul (figura 1.12). Fiind deseori confundată cu șofran (*Crocus sativus* L., *Iriciidae*), șofrănelul (*Carthamus tinctorius* L.) este o plantă erbacee anuală, care face parte din familia *Asteraceae*. Șofrănelul se cultivă la nivel mondial pe suprafețe mari din România, India, China, Mexic, SUA, Kazahstan, Australia, Argentina, Turcia, China și Federația Rusă [57].

Șofrănelul este rezistent la căldură și secetă îndelungată, tolerează lumina puternică a soarelui, ceea ce face această plantă și mai atrăgătoare pentru perspectivele cultivării în contextul deficitului de apă și provocările încălzirii globale [58].

Rădăcina plantei este puternică, foarte ramificată, care se extinde până la o adâncime până la 2 metri. Tulpina este tare, ramificată în părțile mijlocii și superioare, glabră, în funcție de soi, de la 60 la 150 cm înălțime. Plantele au o singură tulpină, dar sunt capabile să se ramifice în partea superioară. Pe fiecare ramură se dezvoltă câteva coșuri mici de inflorescențe. Frunzele sunt de formă eliptică și scad în dimensiune spre vârful tulpinii. Culoarea frunzelor variază de la verde deschis la verde închis. Florile sunt de dimensiuni mici, galbene sau portocalii, tubulare, corola este pentagonală și formează coșuri cu diametru, care rareori depășește 4 centimetri [56, 59].

Sezonul de creștere depinde de soi și de condiții climaterice, fiind cuprins în intervalul de la 93 până la 152 zile. Culegerea florilor se desfășoară în perioadă de vară, din iulie până august, pe vreme uscată, pentru a preveni putrezirea plantei și pentru accelerarea procesului de uscare. Florile, așezate într-un strat uniform se supun uscării la întuneric în locurile foarte bine aerisite.

Șofrănelul reprezintă o cultură industrială specială, pentru că toate organele plantei pot fi utilizate. Ceaiul din frunzișul de șofrănel este utilizat pentru prevenirea bolilor cardiace în medicina tradițională și modernă chineză [60]. Tulpinile sunt folosite sub formă de furaje pentru animale și au un randament de valoare furajeră mai înalt ca cel de ovăz sau lucernă [61].





a)



b)

**Fig. 1.12. Floarea tânără de șofrănel, cu predominanța calconelor galbene (a); floarea matură, care conține calcona roșie cartamina (b)**

Cea mai cunoscută metodă de prelucrare a șofrănelului, este obținerea uleiului din semințele acestuia (figura 1.13). S-a constatat, că uleiul din semințe de șofrănel este bogat în substanțe biologic active liposolubile: acid linoleic [62], acid oleic, tocoferol, ceea ce îl face avantajos pentru fabricarea produselor cosmetice de calitate [63].



a)



b)

**Fig. 1.13. Semințe de șofrănel (a); ulei de șofrănel (b)**

Având în vedere conținut relativ mare de coloranți calconici, planta șofrănelului (*Carthamus tinctorius* L., Asteraceae, Safflower) prezintă un interes deosebit pentru desfășurarea cercetărilor în domeniul obținerii și utilizării coloranților naturali.

Trebuie de precizat, că informația despre planta șofrănel, existentă chiar în literatura științifică, este deseori confundată cu o altă plantă, șofranul (*Crocus sativus* L., Iridaceae, Saffron), deoarece denumirile sunt similare în diferite limbi, aspectul exterior a petalelor maturate de *Carthamus tinctorius* L. este aproape identic cu aspectul stigmatelor de *Crocus sativus* L. [64].

Pentru cercetările propuse în cadrul prezentei teze un interes deosebit reprezintă petelele plantei șofrănel, care conțin doi pigmenți: galben și roșu. Este cunoscut, că până în secolul XIX,



când au devenit disponibili coloranții sintetici mult mai ieftini, decât cei naturali și care fac parte din derivații de anilină, șofrănelul a fost cultivat pentru obținerea colorantului roșu și se utiliza, predominant în Egipt pentru a colora bumbacul și mătasea. Până în secolul al XVIII-lea, „colorantul egiptean” galben din șofrănel a fost utilizat în Italia, Franța și Marea Britanie pentru a colora brânza și salamurile [65].

În ultimii ani, cantitățile semnificative de șofrănel se cultivă în Iran, unde crește treptat și utilizarea lui în calitate de colorant în produse alimentare.

În prezent, Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor din Republica Moldova efectuează cercetări asupra posibilității de cultivare a plantei șofrănel pe teritoriul țării noastre. Rezultatele obținute la momentul de față pot servi drept bază practică pentru zonarea unei specii noi de plante în agricultura Republicii Moldova [66].

În pofida faptului, că șofrănelul ar putea deveni o plantă valoroasă pentru agricultura și economia țării noastre, studii autohtone privind compoziția chimică a diferitor părți a plantei și metodele de prelucrare lor în produse comerciale nu au fost efectuate.

#### **1.6. Metode de obținere ale pigmentilor din petale de șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.), compoziția chimică și caracteristica generală**

Până în prezent principalii pigmenti, care au fost studiați, utilizați și cunoscuți pentru consumatori, sunt pigmentii, obținuți din legume și fructe, dintre care cele mai cunoscute clase fiind clorofila [67], carotenoidele [68], antocianii [69], betaninele [70] etc.

Pentru Republica Moldova cel mai mare interes practic ar prezenta coloranții de natură antocianică, deoarece agricultura țării produce cantități mari de tescovină a soiurilor roșii de viță-de-vie. Având în vedere, că cromotorica antocianilor este foarte instabilă la influența oxigenului sensibilă la valorile pH-lui, respectiv schimbările de culoare de la roșu până la violet [71] au loc foarte rapid, problema obținerii acestor coloranți este foarte complicată. Mai mult decât atât, obținerea colorantului antocianic reprezintă problemă nu doar din punct de vedere a proprietăților fizico-chimice, dar și din punct de vedere a cheltuielilor înalte de energie, care se consumă pentru eliminarea din tescovină a excesului de umiditate indiferent de metoda aplicată.

Din această cauză un interes deosebit prezintă studiul diferitor surse vegetale cu conținut redus de apă, care conțin pigmenti și posedă proprietăți tehnologice necesare pentru utilizarea ulterioară în industria alimentară.

În acest sens șofrănelul, care este o planta foarte rezistentă la insuficiența de umiditate [72] reprezintă o plantă cu perspective mari anume pentru condițiile climaterice și pedologice ale Republicii Moldova.

În compoziția chimică a petalelor de șofrănel se conțin pigmenți de natură flavanoidelor, derivaților calconei ( $C_{15}H_{12}O$ , 1,3-difenil-prop-1-onă-2-enă). Spre deosebire de O – glucozidele răspândite, calconele din șofrănel fac parte din grupa rară a C-glucozilcalconilor, adică, derivaților dezoxiglucozei, cele mai cunoscute fiind hidroxisafflor galben A (HSYA), anhidrosafflor galben B (AHSYB) și precartamina. Pigmenții galbeni C-glucozilici, care predomină în structura petalelor, sunt solubili în apă. Cercetările fitochimice și farmacologice au arătat, că anume acești componenți solubili în apă sunt responsabili pentru efectele terapeutice, în special C-glucozidele chinocalconice, care sunt considerate principalii compuși activi [73]. Hydroxisafflor galben A, substanța obținută și identificată în prezenta teză, este componenta biologică activă de bază a compușilor galbeni din petale de șofrănel. S-a demonstrat că HSYA limitează aglomerația de trombocite, reglează circulația sângelui, posedă proprietăți antioxidante și accelerează metabolismul [74]. Pigmenții de culoare galbenă constituie circa 30 % din substanța uscată a petalelor. Câteodată, chiar și în literatura științifică, se găsesc informații eronate despre denumirea coloranților galbeni calconice. Astfel, unul dintre ei este numit cartamidina [75]. În realitate, cartamidina nu aparține clasei calconelor, reprezentând dihidroflavonă cu un ciclu închis benzopiranic. Denumirea sistematică a cartamidinei adevărate este 4',5,7,8-tetrahydroxyflavanonă, dar denumirea trivială 6-hydroxynaringenină [76]. În afară de șofrănel, în care conținutul de cartamidina este foarte mic, cartamidina poate fi obținută prin transformarea biochimică a naringeninei, adăugând grupa -OH în poziția „6” [77]. Nici naringenina, nici dihidroquercitina, nici dihidrocaempferol – substanțe analogice cartamidinei, nu aparțin coloranților galbeni, ceea ce este constatat și experimental și prin calcule. Valoarea maximului de absorbție pentru aceste substanțe, calculată teoretic de noi, constituie 282 nm, ceea ce nu corespunde cu absorbția luminii în domeniul vizibil [78].

Procesul de biosinteză, care are loc în floarea de șofrănel, duce treptat la schimbarea culorii petalelor de la galbenă spre roșie. La această schimbare în stadiu de măturare a florilor contribuie enzima  $\beta$ -glucozoxidaza. Această enzimă este distribuită în țesuturile vegetative și este activă la pH de 4,8 [79]. Transformările culorii petalelor în nuanța roșie este o dovadă de formare a pigmentului cartamină, molecula căruia este compusă din două resturi de calconă. Cartamina apare în petale în rezultatul oxidării enzimatică a precartaminei [80].

Saito și Yamamoto [81] au demonstrat, că precartamina se eliberează prin procesul de hidroliză enzimatică. Conținutul de precartamină crește în funcție de durata acțiunii 13 – glucozidazei. În urma studiului a fost stabilit, că incubarea timp de 3 ore este cea mai eficientă și în această perioadă, precartamina se eliberează cu o viteză de  $0,119 \text{ nmol cm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ . Procesul enzimatic a fost sensibil la diverși inhibitori: substanțele chimice testate se introduceau în

concentrație de 1  $\mu\text{mol}$ , contribuind la reducerea ratei de disociere a precartaminei. Rezultatele au confirmat faptul, că precartamina este legată de componentele celulare prin legături o- $\beta$ -glucozil.

Aceiași echipa de autori [82] au demonstrat, că înroșirea inflorescențelor de șofrănel, desprinși de pe tulpină, și respectiv acumularea pigmentului roșu în petale poate fi efectuată prin tratarea lor cu soluție de  $\text{KMnO}_4$ . În țesuturile înroșite, după tratarea cu  $\text{KMnO}_4$  se observau vizual cantități substanțiale de petale înroșite, ceea ce a permis de presupus, că se formează cartamina. Ulterior substanța roșie s-a izolat și s-a purificat prin metoda cromatografiei lichide și spectroscopiei. Rezultatele analitice au demonstrat că structura pigmentului obținut este identic cu cartamina.

În altă cercetare [83] a fost infirmată utilizarea  $\text{KMnO}_4$  în calitate de stimulator pozitiv al activității enzimatică. Bazându-se pe o altă cercetare, care a demonstrat, că glucoza influențează înroșirea petalelor a capitolelor premature a șofrănelului.

Investigațiile recente demonstrează o cale modernă pentru accelerarea transformării precartaminei în cartamină, identificând genele, care codifică enzima responsabilă pentru formarea pigmentului roșu. Utilizând enzima „carthamin synthetase”, CarS, purificată și analizată prin metoda transcriptomului, a fost catalizată decarboxilarea oxidativă a precartaminei. În calitate de acceptor de electroni s-a utilizat  $\text{O}_2$ , înlocuind  $\text{H}_2\text{O}_2$  [84]. La fel, CarS catalizează și procesul de descompunere a cartaminei, ceea ce a putut fi blocat prin adăugarea celulozei. Atrage atenție efectul stabilizator, inhibitor al celulozei în prezența enzimei distrugătoare de cartamină.

Sunt descrise diverse metode de obținere a coloranților galbeni [85, 86, 87]. Majoritatea principiilor de obținere a coloranților se bazează pe eliminarea primară a coloranților galbeni, după care se elimină colorantul roșu în formă individuală. În diverse surse bibliografice, sunt descrise metode de extracție a coloranților cu soluțiile, care au nivel toxic înalt (acizii tricloroacetic, trifluoroacetic), ceea ce pune în pericol obținerea colorantului natural inofensiv. Mai mult decât atât, în diferite surse, obținerea coloranților galbeni se desfășoară cu utilizarea soluțiilor alcaline ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ), ceea ce, după datele noastre, duce la degradarea colorantului roșu – cartaminei. Noi am demonstrat, că este posibilă obținerea concomitentă a coloranților galben și roșu din același extract apos [88]. Coloranții pot fi obținuți atât în forma concentratului lichid cât și în stare solidă.

Compuși de culoare galbenă din șofrănel aparțin familiei chinocalconelor, care fac parte din grupa vastă a flavanoidelor, dar cu o structură unică, reprezentată de un fragment de ciclohexanonediolenol C-glicozilat, care poate fi identificat doar în petale de șofrănel [89].

Datorită proprietăților sale hidrosolubile și a stabilității înalte, colorantul galben poate fi utilizat într-un șir destul de larg al produselor alimentare: sucuri, jeleuri, caramele, sosuri etc.

Cercetătorii iranieni Fatahi, Carapetian și Heidari au investigat influența pH-lui, temperaturii și luminii asupra coloranților galbeni și a cartaminei [90]. Din punct de vedere a stabilității la temperatură (10, 30, 50 și 70°C) a fost demonstrat, că coloranții galbeni nu suferă degradări semnificative. Din punct de vedere a stabilității în funcție de mediu a fost demonstrat, că coloranții galbeni sunt mult mai stabili, decât cartamina roșie. Efectul degradării coloranților galbeni se manifestă în medii alcaline, prin urmare, acesta nu influențează semnificativ subiectul cercetărilor noastre, deoarece nu există produse alimentare cu astfel de valori ale pH. Totodată, aceeași echipă de cercetători raportează degradarea cartaminei la valorile pH, care corespund mediului acid. Aceste afirmații a nu au fost confirmate prin rezultatele noastre. Cartamina este un compus instabil la acțiunea luminii și oxigenului, dar, conform datelor noastre, nu se descompune în medii slab acide. La valorile acide joase ale pH-lui are loc stabilizarea cartaminei.

Cartamina reprezintă glicozida calconei chinoidale, care în stare nativă în medii apoase foarte ușor se descompune cu formarea compușilor de culoare galben-portocalie.

Din diferite surse bibliografice rezultă, că coloranții galbeni din șofrănel se utilizează pe larg pentru colorarea produselor cosmetice [91] și a produselor alimentare, inclusiv pentru colorarea ciocolatei [92]. Diferite surse bibliografice confirmă faptul, că colorantul roșu, numit azi cartamina, s-a utilizat din antichitate pentru colorarea țesuturilor textile [93]. Astfel, poate fi concluzionat, că în unele condiții de tratare tehnologică, poate avea loc stabilizarea cartaminei.

O metoda de stabilizare a cartaminei a fost raportată de K. Saito cu colaboratori [94], care au investigat posibilitatea de stabilizare a cartaminei prin adăugarea zaharurilor în soluție. Ei au demonstrat, că monozaharidele și dizaharidele reprezintă stabilizatori puțin promițători, însă polizaharidele exercită o acțiune pozitivă asupra culorii roșii pronunțate a cartaminei.

Rezultatele obținute de Saito arată, că cea mai mare absorbție a pigmentului a demonstrat celuloza Avicel (retenția netă 51,6%). Chitina, la fel, a contribuit la retenția pigmentului (40,7%), dar carboximetilceluloza (CMC) a avut un rezultat comparativ scăzut (24,5%) [94].

Reținerea scăzută a cartaminei pe CMC denotă faptul, că reținerea moleculelor de cartamina are loc prin interacțiunea lor cu grupele -OH libere ale macromoleculei polizaharidei.

Amidonul nu a demonstrat eficiență pentru stabilizarea culorii cartaminei (retenția netă 13,3%). Acest lucru poate fi explicat prin faptul, că în lanțul elicoidal al  $\alpha$ -1,4 – glucan și  $\alpha$ -1,6 – glucan din macromoleculă nu sunt suficiente configurații spațiale, care ar fi potrivite pentru fixarea și stabilizarea cartaminei [94].

Rezultatele stabilizării cartaminei pe celuloză, raportate de Saito, corelează cu rezultatele cercetărilor, efectuate în prezentă lucrare. Spectrele obținute în urma utilizării metodei spectroscopiei în domeniu infraroșu, FTIR, obținute de Saito demonstrează, că interacțiunea

celulozei cu cartamină duce la apariția a câteva benzi noi la 1600 și 1500-1350  $\text{cm}^{-1}$ , care nu au fost identificate în spectrele cartaminei și celulozei în stare individuală [94]. Însă informații despre mecanismul concret, care duce la formarea complexului între cartamina și celuloza, nu au fost găsite în literatură.

Rezultatele investigațiilor efectuate în cadrul prezentei teze au evidențiat apariția unor benzi noi, valorile cărora nu sunt identice cu cele raportate de Saito. Cauza poate fi atât utilizarea altor tipuri de celuloză (“Sigma-Aldrich”, „Flocel-109”) [95], cât și datorită faptului, că spre deosebire de alte lucrări, în care a fost utilizat FTIR clasic în bromura de potasiu, KBr și în ulei fluorurat, în cadrul tezei a fost utilizată varianta cu reflexie total atenuată, ATR a spectroscopiei FTIR. Rezultatele arată, că cartamina rearanjează legăturile de hidrogen intermoleculare ale celulozei pe sine, prin urmare formând legătură chimică. Ipoteza științifică propusă de autorul tezei pentru descrierea mecanismului de obținere a complexului stabil între cartamina și celuloza este analizată detaliat în capitolul 3.

Metoda de stabilizare a cartaminei, menționată anterior, duce la aceea, că cartamina în sistemele apoase se comportă ca suspensie, ceea ce nu permite încorporarea ei în medii transparente și omogene cu un conținut ridicat de apă, de exemplu, în băuturile răcoritoare etc.

Un alt studiu propune metoda de solubilizare a cartaminei folosind complexarea ei cu glicozilhisperidină [96]. Aceasta din urmă având capacitatea de a preveni formarea cristalelor într-o soluție apoasă. Acest studiu a demonstrat, că nuanța de culoare a cartaminei, legate cu glicozilhisperedină, Hsp-G, a fost mai roșie, decât a cartaminei legate cu celuloza [90]. Ca urmare, autorii acestor cercetări propun metoda, care include adăugare a glicozilhisperedinei la extractul alcalin din petalele de șofrănel, înlocuind celuloza. În același timp, investigațiile noastre permit să supunem îndoielii eficiența acestei metode, având în vedere, că în mediile alcaline are loc distrugerea cartaminei.

### **1.7. Obținerea coloranților din petale de șofrănel în contextul realizării obiectivelor de dezvoltare durabilă**

Termenul de sistem alimentar descrie în întregime etapele asociate, care influențează dezvoltarea agriculturii, producerea alimentelor, nutriția, și sănătatea consumatorului. Un sistem alimentar include toate procesele și infrastructura implicate în alimentarea populației: creșterea, recoltarea, procesarea, ambalarea, transportarea, consumul, distribuția, eliminarea alimentelor și materialelor auxiliare. Toate acestea împreună formează ciclul de viață a produsului alimentar.

Evaluarea ciclului de viață a produsului alimentar reprezintă unul din instrumentele importante ale managementului mediului, și este orientată asupra obținerii produsului alimentar, care include cunoașterea variabilelor necesare și a replicilor, generate la fiecare etapă [97].

Sistemele alimentare, fiind succesoarele sistemelor agroalimentare, sunt influențate de factori interni și externi. Din factorii externi fac parte condițiile climaterice sau cerințele față de sănătate. Factorii interni reprezintă rezultatul inovărilor și schimbărilor preferințelor consumătorilor. Datorită Obiectivelor de Dezvoltare Durabilă, ODD, există un impuls accelerat la nivel mondial, de a îmbina modelul sistemului de consum și de producție pentru realizarea unei dezvoltări durabile integrate a sistemelor alimentare.

Potrivit grupului interguvernamental de experți, în evoluția condițiilor climatice, sistemul alimentar se confruntă cu o serie de provocări create de problemele globale, ceea ce afectează securitatea alimentară la nivel mondial. Emisiile de gaze care provoacă efectul de seră ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ), sunt atribuite sistemului alimentar global. De exemplu, producția de carne de vită are un impact major asupra mediului, datorită emanărilor gazelor de seră, produse de animale și a unui factor major, care determină degradarea terenurilor agricole [98]. Potrivit strategiilor FAO, este esențial de elaborat un sistem agroalimentar durabil, astfel încât acestea să aibă capacitatea, să funcționeze în condițiile oricăror perturbări, asigurând disponibilitatea și accesul la alimente suficiente, sigure și nutritive pe termen lung.

În evaluarea duratei ciclului de viață al alimentelor se acordă o atenție deosebită aditivilor alimentari utilizați pentru fabricarea lor. Gebhart [99] și colab. au efectuat investigații asupra determinării durabilității coloranților naturali și sintetici, care sunt utilizați pe larg în oferirea produselor alimentare nuanței roșii, și anume, antocienilor, E 163, carminei, E 120, licopenului, E 160d și roșu allura AC, E 129. În urma aplicării indicatorilor analizați – termenul de valabilitate, influența asupra sănătății omului, analiza senzorială etc. – coloranții naturali au prezentat proprietăți mai durabile, decât coloranții sintetici.

În conformitate cu necesitatea realizării acestor obiective de nivel global, prezintă interes cercetările asupra unor surse naturale noi [100], elaborarea tehnologiilor de prelucrare a materiilor prime ecologice, inclusiv cu utilizarea solvenților reciclabili [101, 102], asigurând cheltuieli minimale de energie pentru obținerea coloranților pe cale durabilă. În plus, cercetările suplimentare ar trebui să cuprindă metode de stabilizare a pigmentilor [103, 104], extrași din sursele vegetale și conservarea acestor proprietăți în matricea alimentară. Investigațiile, care stau la baza prezentei teze, cuprind cercetările în toate direcțiile menționate.

## **Concluzii la capitolul 1**

Din analiza surselor bibliografice rezultă că problema obținerii și utilizării coloranților naturali pentru industria alimentară rămâne actuală din punctele de vedere teoretic și aplicativ. Structura și proprietățile coloranților naturali asigură alimentelor o calitate și siguranță mai superioară, decât a coloranților sintetici. Prin urmare, rezolvarea problemelor legate de obținerea și utilizarea coloranților naturali din surse vegetale noi în industria alimentară este actuală pentru Republica Moldova.

Planta șofrănel este nouă pentru Republica Moldova și prezintă o sursă de perspectivă de coloranți galbeni și roșu, cu utilizare în industria alimentară, însă puține publicații, îndeosebi autohtone, cuprind cercetările în acest domeniu.

Nu au fost elucidate suficient proprietățile funcționale și tehnologice ale petalelor de șofrănel. Totodată, s-a stabilit, că acestea influențează direct asupra randamentului obținerii și particularitățile utilizării coloranților în produsul finit.

În sursele bibliografice analizate lipsesc informații despre procedeele de fabricație concomitentă a coloranților galben și roșu din același lot de petale.

Cererea înaltă a coloranților naturali de culoare roșie impune necesitatea soluționării problemei de stabilizare în compoziții alimentare a structurii chimice ale cartaminei, stabilirii caracteristicilor fizico-chimice și tehnologice, ce va face posibilă utilizarea cartaminei în industria alimentară.

## 2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

### 2.1. Materiale și materii prime

În calitate de materie primă pentru cercetări experimentale au fost utilizate petalele plantei șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.) (figura 2.1). Planta a fost cultivată la Institutul de Genetică, Fiziologie și Protecție a Plantelor, anii recoltei 2019 – 2021. Recoltarea petalelor s-a efectuat în luna iulie, între orele 15.00 – 17.00, în condiții favorabile pentru conținutul înalt de pigmenți concomitent cu cantitatea redusă de apă în petale.

#### 2.1.1. Pregătirea petalelor de șofrănel pentru depozitare și cercetare

Petalele recoltate au fost inspectate pentru înlăturarea semințelor, impurităților și insectelor. Apoi petalele au fost deshidratate până la umiditatea constantă de  $4,0 \pm 1,0$  %, la temperatura camerei  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  timp de 5 – 7 zile la întuneric pe tăvi din inox. Petalele uscate au fost ambalate și păstrate la întuneric la temperaturi  $20,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ .



**Fig. 2.1. Petale uscate de șofrănel cu conținut înalt de pigmenți galben și roșu**

Concentrația totală a pigmenților în petale s-a încadrat în limitele 23,0 – 26,0% din masa petalelor deshidratate. Pentru cercetarea experimentală a proprietăților fizico-chimice ale coloranților și elaborarea tehnologiei industriale de extracție au fost utilizate petalele de culoarea roșie, care, însă, conțin cantități predominante de calcone de culoarea galbenă.



### 2.1.2. Reactive

Solvenții și reactivii au fost utilizați în stare corespunzătoare gradului de puritate: *Pro Analysis* (p.a.; ЧДА), *Purissimum* (puriss.; ХЧ), și *Purissimum speciale* (puriss. spec.; ЧДА), *HPLC – grade* și *Food – grade*. Pentru prepararea soluțiilor apoase s-a utilizat apa distilată ori bidistilată proaspăt obținută. Lista reactivelor utilizate în cercetare este prezentată în tabelul 2.1.

**Tabelul 2.1. Caracteristica reactivelor**

Reactivul	Formula	Puritate	Furnizorul/Producătorul
Carbonat de sodiu anhidru	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Puriss.	„Severodonetsk Azot Association, JSC”, Ucraina
Acid acetic glacial	CH <sub>3</sub> COOH	P.A.	„Severodonetsk Azot Association, JSC”, Ucraina
Acid citric alimentar	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Food	„Shandong Fousi Chemical Co., Ltd”, China
Celuloza micro-cristalină 50μm	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	Puriss. spec.	„Sigma-Aldrich”, SUA
Celuloza micro-cristalină 100 μm	(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	Puriss.	Flocel-102, „Gujarat Microwax Pvt Ltd”, India
Acetonitril	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	HPLC	„Merck”, Germania-SUA
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Food	„Kvint”, Moldova
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	HPLC	„Merck”, Germania-SUA
Acid trifluoroacetic	C <sub>2</sub> HF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	HPLC	„Merck”, Germania-SUA
Clorură de potasiu	KCl	Puriss. spec.	„Merck”, Germania-SUA

### 2.2. Metode chimice și fizico-chimice de cercetare

Datorită structurii chimice, care determină capacitatea calconelor de a colora, pentru cercetarea proprietăților lor au fost utilizate diferite metode: spectrofotometrice, cromatografice, metodele modelării matematice etc. (tabelul 2.2).

**Tabelul 2.2. Metode de cercetare**

Nr.	Denumirea metodei	Domeniul de aplicare	Descrierea metodei	Ref. bibl.
1	2	3	4	5
<b>Metode instrumentale și fizico-chimice</b>				
1.	pH-metria	Determinarea valorilor și modificarea pH-ului soluțiilor, extractelor, produselor alimentare, controlul proceselor	Determinarea pH-ului s-a efectuat cu ajutorul pH-metrului pH-150-MI, cu sistemul combinat de electrozi KCl <sub>(sat)</sub> / electrod de membrană „ЭСК-10603/7”. („MinskNauchPribor”, Belarus).	[105]

1	2	3	4	5
2.	Spectroscopia în domeniul UV-Vis	Evaluarea gradului de separare a coloranților YFDS și cartaminei din extractul, obținut din petale; Studierea degradării cartaminei în faza lichidă după extracția ei din CCC	Probele de coloranți au fost dizolvate în solvenți (apă, soluție carbonat de sodiu, etc.) și ajustate la valorile necesare ale pH – lui cu acid citric ori KOH. Spectrele UV-Vis cu pH ajustat au fost înregistrate cu spectrofotometrul DR-5000 („Hach-Lange”, SUA-Germania) în intervalul 200-800 nm, folosind celule cu $l = 1,0$ cm de cuarț ori de polistirenă.	[105]
3.	Spectroscopia în domeniul infraroșu cu transformarea Fourier, FTIR	Determinarea prezenței/absenței ei a unor benzi, apariția/dispariția a cărora confirmă formarea legăturilor noi și transformările moleculei cartaminei în faza celulozei	Spectrele de absorbție FTIR au fost înregistrate pe un spectrofotometru „Shimadzu IR Prestige-21” cu un accesoriu orizontal din diamant cu reflexie totală atenuată, ATR. Spectrele au fost înregistrate în intervalul de numere de undă de 600–4000 $\text{cm}^{-1}$ , la o rezoluție de 4 $\text{cm}^{-1}$ și 16 scanări repetate.	[105]
4.	Metoda analizei profilului RGB (Red – Green – Blue, Roșu – Verde – Albastru) a imaginilor digitale	Determinarea aspectului (culorii) a cartaminei prin analiza raportului componentelor RGB ale imaginilor probelor a complexului cartamina-celuloză în stare umedă	Metoda constă în fotografierea probelor sub aceeași iluminare, (3000 ± 50) lx. Imaginile rezultate se încarcă în aplicația ImageColorPicker, definește codul RGB. Pentru fiecare imagine se determină valorile R, G și B pentru trei puncte, care formează vârfurile unui triunghi echilateral. Din valorile obținute se calculează media aritmetică și se rotunjește la număr întreg (deoarece fiecare componenta RGB se bazează pe 1 byte (0-255) de informație, iar numerele fracționare nu au sens). (Alb = 255:255:255; Negru = 0:0:0)	[106]
5.	Cromatografia în strat subțire (Thin Layer Chromatography, TLC)	Separarea coloranților folosind în calitate de faza staționară hârtie cromatografică Whatman, prin tehnica ascensiunii	Principiul metodei constă în separarea coloranților galben și roșu din extract, utilizând în calitate de faze mobile lichide 3 sisteme cromatografice cu polaritatea diferită: Sistemul I – mediu acid (HCl 0,1 mol/L); Sistemul II – (50% apă distilată, 45% etanol, 5% acid citric); Sistemul III – (4 părți apă distilată, 5 părți butan-1-ol, 1 parte acid acetic).	[105]

1	2	3	4	5
6.	Cromatografia lichidă de înaltă performanță, HPLC	Separarea și determinarea coloranților în extractul petalelor de șofrănel; în stare purificată; în mostre de produse alimentare; pentru identificarea componentelor colorantului YFDS; pentru determinarea stabilității CCC în starea uscată, la temperaturi înalte și la iradierea cu UV.	<p>Cromatogramele au fost înregistrate la un cromatograf lichid „Shimadzu LC 2030-C 3D-Plus”. Proba analizată este trecută prin coloană cu fază inversă cu adsorbantul tip C<sub>18</sub> „Phenomenex” (150mm × 4,5mm, porii 0,08 μm), prin metoda de eluție gradientă. Ariile picurilor de pe cromatogramele obținute au fost determinate prin prelucrarea manuală, datorită înclinării pronunțate a baseline-ului.</p> <p>Pentru separarea și identificarea calconelor colorantului galben (YFDS) s-au utilizat două metode cu tehnica de eluare a gradientului prin două faze mobile:</p> <p>H<sub>2</sub>O cu 0,1% (v) CH<sub>3</sub>COOH (Faza A) și C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N cu 0,1% CH<sub>3</sub>COOH (Faza B) – HPLC – 1A;</p> <p>H<sub>2</sub>O cu 0,1% (v) CH<sub>3</sub>COOH (Faza A) și C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N cu 1% CH<sub>3</sub>COOH (Faza B) – HPLC – 1B.</p> <p>Pentru identificarea și aprecierea stabilității cartaminei, eluția s-a efectuat în mod izocratic cu amestec H<sub>2</sub>O : MeCN : MeOH : CF<sub>3</sub>COOH (59 : 30 : 10 : 1) – HPLC – 2.</p> <p>Cromatogramele obținute s-au analizat la lungimea de undă de 520 și 404 nm.</p>	[105]
7.	Parametrii cromatici CIELab	Determinarea parametrilor cromatici a probelor de iaurt în timpul depozitării	<p>Parametrii CIELab, L* (luminositate), a* (coordonata verde versus roșie) și b* (coordonata albastră versus galbenă), au fost măsurăți pe un bloc de calibrare alb, utilizând un colorimetru Chroma Meter CR – 400/410 (Konica Minolta, Tokyo, Japonia). Instrumentul a fost calibrat cu plăci de referință standard albe și negre. Probele de iaurt a fost omogenizate și plasate într-o cuvă cu grosime 2 cm de sticlă. Fiecare probă a fost analizată în cinci puncte distincte. Analiza culorii a celor două tipuri de iaurt a fost efectuată pe baza variațiilor L*, a*, b* și prin calculul diferenței totale de culoare (ΔE*) în baza ecuației:</p> $\Delta E^* = \sqrt{(L_i^* - L_o^*)^2 + (a_i^* - a_o^*)^2 + (b_i^* - b_o^*)^2}$	[108]
8.	Activitatea apei, a <sub>w</sub>	Determinarea activității apei a soluțiilor de cartamină	Activitatea apei în probele ale pulberilor a fost măsurată cu „Novasina LabSwift-A <sub>w</sub> ”. Probele au fost analizate peste 2 ore de expunere la aer, la t = 24 ± 1°C	[109]
<b>Metode de determinare a indicilor de calitate a produselor alimentare</b>				
9.	Conținutul de umiditate a maselor de caramel	Determinarea substanței uscate în probele maselor de caramel pe bază de sirop de glucoză, melasa și izomalt.	Pentru determinarea conținutului de substanță uscată, probele maselor de caramel, prealabil mărunțite, au fost amestecate cu apă distilată și omogenizate până la dizolvarea probei analizate. Din amestecul dizolvat, s-au luat câteva picături și cu ajutorul refractometrului a fost determinat conținutul de substanță uscată.	[110]

1	2	3	4	5
			<p>Pentru determinarea substanței uscate probele de iaurt se analizau direct cu refractometru. Conținutul de umiditate în mostrele analizate a fost determinat cu ajutorul ecuației:</p> $W = 100 - SU,$ <p>unde: W – umiditatea maselor de caramel/probelor de iaurt, %; SU – substanța uscată, % Brix.</p>	
10.	Aciditatea titrabilă	Determinarea acidității titrabile a probelor maselor de caramel	<p>Aciditatea maselor de caramel s-a efectuat prin titrarea probelor cu soluție de hidroxid de sodiu a extractului apos obținut prin dizolvare. Aciditatea probelor s-a determinat, utilizând ecuația:</p> $\text{Aciditatea} = \frac{K \cdot V \cdot 100}{m \cdot 10}, \text{ grade}$ <p>unde: K – coeficientul de corecție a concentrației soluției de hidroxid de sodiu cu concentrația standard de 0,1 mol/L; V – volumul de soluție de hidroxid de sodiu, care s-a utilizat pentru titrare, cm<sup>3</sup>; m – masa produsului, g; 100 – factor de conversie la 100 grame de produs; 10 – factorul de conversie a soluției de hidroxid de sodiu de 0,1 mol/dm<sup>3</sup> în 1 mol/dm<sup>3</sup>.</p>	[111]
11.	Conținutul de zaharuri reducătoare	Determinarea conținutului de zaharuri reducătoare în probele de caramel pe bază de sirop de glucoză, melasa și izomalt	<p>Probele cântărite a câte 0,07 grame au fost introduse în pahar conic, în care sa adăugat a câte 25 cm<sup>3</sup> de soluție alcalină de fericianidă și 10 cm<sup>3</sup> de apă distilată. Probele s-au încălzit și s-au supus procesului de fierbere timp de 3-4 minute, accelerând dizolvarea caramelului. În amestecul obținut s-au adăugat 3 picături de soluție albastru de metilen 1%, apoi soluția obținută a fost titrată cu soluția standard de glucoză, până la dispariția culorii albastre. Conținutul zaharurilor reducătoare s-a determinat, utilizând ecuația:</p> $CZR = \frac{0,0016 \cdot (V - V_1) \cdot 100 \cdot K}{m}, \%$ <p>unde: V – volumul soluției standard de glucoză, utilizat pentru titrarea a 25 cm<sup>3</sup> de soluție alcalină de fericianidă, cm<sup>3</sup>; V<sub>1</sub> – volumul soluției standard de glucoză, utilizat pentru titrarea soluției analizate, cm<sup>3</sup>; m – masa probei, g; 0,0016 – concentrația optimă a substanțelor reducătoare în soluția analizată, g/cm<sup>3</sup>; K – factor de corecție, valoarea căruia depinde de fracția de masă a substanțelor reducătoare din produsul studiat în raport cu zahărul total, 0,95.</p>	[111]
12.	Conținutul de săruri minerale	Determinarea conținutului de cenușă în probele de caramel	<p>Determinarea conținutului de cenușă în probele maselor de caramel s-a efectuat prin cântărirea a 5-10 grame de probă de caramel și s-au supus calcinării în cuptorul cu mușă reglat la temperatura de 550°C.</p>	[112]

1	2	3	4	5
		pe bază de sirop de glucoză, melasă și izomalt	Durata calcinării a probelor a constituit minimum 4 ore.	
13.	Textura maselor de caramel	Determinarea indicilor de duritate și fracturabilitate a maselor de caramel pe bază de sirop de glucoză, izomalt, melasa	Analiza durității și fracturabilității maselor de caramel s-a efectuat, utilizând analizatorul de textură: „TA-XT Plus”, care determină proprietățile probelor de caramel, înregistrând puterea, distanța și timpul. Pentru analiză a fost utilizată o sondă cu bilă din oțel inoxidabil cu diametrul de 5 mm, forța de 7 kg și viteza de testare 0,1 mm/s.	[113]
14.	Aciditatea activă	Determinarea acidității active în probele de iaurt cu conținut de colorant galben din petale de șofrănel	Valoarea acidității active a probelor de iaurt cu conținut de 0,1; 0,2; 0,3; 0,4% de colorant galben din petale de șofrănel a fost determinată cu instrumentul digital pH metter Mettler Toledo la temperatura de 20°C. În pahar s-a turnat aproximativ 40 ml (2/3 din volum) de iaurt bine omogenizat, apoi în acest pahar s-au introdus electrozii. Peste 10-15 secunde rezultatul s-a citit de pe ecranul aparatului.	[114]
15.	Conținutul în substanță uscată totală	Determinarea substanței uscate totale în probele de iaurt	Într-o capsulă de aluminiu cu bagheta de sticlă s-au introdus 10 grame de nisip calcinat și 10 grame de iaurt și s-au termostatat în etuvă la temperatura de 105±2°C timp de 30-40 minute, s-a răcit în excicator și s-a cântărit cu precizia 0,001 grame. Conținutul în substanță uscată totală în iaurt se determină după formula: $SUT = \frac{M_2 - M_0}{M_1 - M_0} \cdot 100\%$ unde: SUT – conținutul de substanță uscată totală, %; M <sub>0</sub> – masa capsulei cu nisip, g; M <sub>1</sub> – masa capsulei cu nisip și iaurt până la uscare, g; M <sub>2</sub> – masa capsulei cu nisip și iaurt după uscare, g.	[115]
16.	Conținutul de grăsime	Determinarea conținutului de grăsime în probele de iaurt în funcție de cantitatea de colorant galben din petale de șofrănel adăugat	Proba de iaurt a fost introdusă în butirometru, unde s-a supus hidrolizei parțiale și rapide cu acid sulfuric. Grăsimea eliberată s-a separat de celelalte componente cu ajutorul centrifugării (separarea ușurată de adaosul de alcool izoamilic), iar cantitatea exprimată procentual s-a citit direct pe scala butirometrului. S-au adăugat zece ml de acid sulfuric în butirometrul de lapte, unsprezece ml de iaurt, astfel încât cele două straturi să rămână distincte, apoi un ml de alcool izoamilic și s-a omogenizat prin răsturnări repetate până la dizolvarea completă a substanței proteice. Operația s-a încheiat atunci, când conținutul butirometrului a devenit brun – negricios uniform, fără particule	[116]

1	2	3	4	5
			albe neatacate. Butirometrele s-au introdus în centrifugă și s-au centrifugat timp de cinci minute. Conținutul de grăsime s-a citit de pe tija butirometrului.	
17.	Vâscozitatea	Determinarea vâscozității probelor de iaurt	Într-un pahar potrivit s-a introdus proba, apoi s-a introdus spridler 05, astfel ca acesta să fie imersat total în probă. S-a alege treaptă de viteză și s-a bransat motorul. Rezultatul s-a citit de pe ecranul aparatului Brookfield DV-III Ultra	[117]
18.	Sinereza iaurtului	Separarea între faza solida (gel) și lichidă în timpul fermentării iaurtului în rezultatul unor fenomene fizico-chimice active (restructurarea rețelei de cazeină) și pasive (porozitatea și permeabilitatea gelului).	Sinereza probelor de iaurt a fost determinată printr-un test de accelerare în centrifugă. Zece grame de probă de iaurt au fost plasate într-o eprubetă și centrifugate la 1200 rotații/minut timp de 10 minute la temperatura camerei. Cantitatea serului separat de probe a fost măsurat pentru a estima rata de sinereză, care a fost exprimată în procente, %, v/v. $S = \frac{m_z}{m_p} \cdot 100,$ unde: $m_z$ – cantitatea de zer exudat, g; $m_p$ – masa probei, g; S – indicele de sinereză, %.	[118]
<b>Managementul fluxului de date</b>				
19.	Modelarea matematică a experimentului	Determinarea factorilor fizico – chimici de influență asupra stării coloranților prin elaborarea ecuației de regresie	A fost elaborată o procedură matematică, care permite calcularea parametrilor ecuației de regresie în mod expres conform planului unui experiment complet cu două niveluri, cu doi factori de influență (binivelar, bifactorial), (EFC 2 <sup>2</sup> ), precum și un experiment fracționat cu două niveluri și trei factori de influență (EFF 2 <sup>3-1</sup> ).	[119]

### 2.3. Metode tehnologice de cercetare

În Republica Moldova, în pofida perspectivei cultivării plantei șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.), până în prezent nu au fost elaborate tehnologii de procesare a petalelor acestei plante. A fost necesară selectarea metodelor și procedeele de procesare primară a materiei prime, elaborarea principiilor tehnologice de extracție a pigmentilor din petale, de asemenea, a fost necesară selectarea metodelor pentru determinarea proprietăților fizico-chimice și tehnologice ale pigmentilor extrași.

### ***2.3.1. Metoda de extracție a coloranților din petalele de șofrănel***

Petalele de șofrănel, pregătite în conformitate cu pct. 2.1 au fost hidratate prin amestecarea lor cu apă distilată la temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , în raport de la 1:2 până la 1:10. După hidratare volumul global al petalelor se majorează de 1,5 – 2,0 ori.

Principiul metodei de extracție separată a pigmentilor galbeni din petale (YFDS) în condiții de laborator s-a bazat pe utilizarea în calitate de agent de extracție a apei distilate la diferite valori ale acidității active în limitele pH-ului de la 2,5 până la 6,5, la temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Pentru obținerea mediului slab alcalin cu pH de la 7,5 până la 10,0 (crearea condițiilor, necesare pentru extracția cartaminei) a fost utilizată soluția de carbonat de sodiu 4,0%.

Procesul de extracție a fost realizat în vas de inox prevăzut cu agitator mecanic. Durata unui ciclu de extracție a constituit 15 minute, după care petalele au fost presate. După prima extracție, petalele presate au fost supuse extracției repetate prin aceeași metodă. A fost observat că pentru extracția completă este necesar de realizat 4 cicluri de extracție, până la decolorarea petalelor. Extractul sumar obținut la pH 7,5 până la 10,0 reprezintă un amestec de pigmenti galbeni (YFDS) și roșu (cartamina). Ținând cont, că la realizarea procesului de extracție la fiecare ciclu se pierde de circa 3-5% de materie primă, randamentul integral al coloranților se încadrează în limitele 80 – 85 %.

### ***2.3.2. Metoda de separare a cartaminei native din extractul de pigmenti galben și roșu***

Extractul coloranților din petale de șofrănel, care conține pigmentii galben și roșu a fost supus centrifugării la 6000 rotații/minut, timp de 10 – 15 minute, pentru înlăturarea impurităților solide. Pentru separarea colorantului roșu din extractul centrifugat, valoarea pH-ului acestuia a fost ajustată la 3,5 – 4,0 prin adăugarea cristalelor de acid citric.

În urma reducerii acidității extractului, colorantul galben rămâne în faza lichidă a extractului, dar pigmentul roșu se precipită și se sedimentează pe fundul vasului.

### ***2.3.3. Obținerea colorantului roșu sub formă de pulbere***

Ulterior, faza lichidă a extractului se decantează, iar conținutul rămas de extract se centrifugează în vederea separării pigmentului roșu cartaminei. Sedimentul obținut în urma centrifugării se afânează, se spală de două ori cu soluție de acid citric cu valoarea pH – lui 4,8-6,3 și se usucă în termostat la temperatura de  $40 - 50^\circ\text{C}$  până la obținerea unei pulbere cu umiditatea de  $4 \pm 1\%$ .

#### **2.3.4. Obținerea colorantului galben sub formă de pulbere**

Extractul de colorant galben obținut în urma decantării se concentrează în rotor la presiune de circa 10 kPa (0,1 atm) până la concentrația de 25 – 35% substanță uscată.

În concentratul obținut se adăugă alcool etilic concentrat în raport de 1:2, până la obținerea unei paste vâscoase, care ulterior se usucă la temperatura  $65 \pm 3^{\circ}\text{C}$  și presiunea de maximum 10 kPa în termostatul sub vid.

#### **2.3.5. Stabilizarea cartaminei prin formarea complexului cu celuloză**

Extractul bazic, obținut în pct. 2.3.2, care conține YFDS, forma bazică de cartamină, se centrifughează la 6000 rotații/minut, pentru înlăturarea incluziunilor coloidale. Prin micșorarea pH-ului până la 4,0 (cele mai bune rezultate se obțin la utilizarea cristalelor de acid citric), în prezența celulozei microcristaline (1 – 4 grame per un gram de cartamină), se obține complexul cartamina – celuloză (CCC) în stare microcristalină de culoare magenta. Complexul cartamina – celuloză se separă din fază lichidă prin decantare, filtrare ori centrifugare. Apoi CCC se spală cu soluția de acid citric alimentar 0,1 – 0,2% și se usucă la maximum  $40 - 50^{\circ}\text{C}$  până la umiditatea constantă de  $4,0 \pm 1,0\%$ .

### **2.4. Metodologia abordării sistemice în elaborarea sistemului de producție a coloranților**

Abordarea sistemică reprezintă produsul gândirii holistice. În contextul acestei teze, abordarea sistemică reprezintă o direcție metodologică, care integrează elaborările științifice obținute pe baza investigațiilor principiilor de fabricație a coloranților naturali din petale de șofrănel, cu realizările practice, astfel generând sistemul de producere a coloranților. Sistemul de producere a coloranților reprezintă un ansamblu ingineresc complex, format din următoarele elemente: materia primă, pigmentii, linia tehnologică de fabricație a coloranților, controlul tehnic a fluxului tehnologic de producție și controlul fizico-chimic a calității coloranților. Elaborarea sistemului constă din următoarele etape:

- formularea conceptului sistemului, care trebuie să fie elaborat și determinarea funcției sistemului de producție;
- elaborarea și prezentarea structurii detaliate a sistemului de producție a coloranților, concomitent cu caracterizarea exhaustivă a fiecărui element a sistemului.

### **2.5. Prelucrarea statistică a datelor experimentale**

Evaluarea statistică de obicei reprezintă aprecierea valorii intervalului de



încredere – funcției, care definește domeniul probabil, în care se încadrează valoarea adevărată a variabilei X. Probabilitatea aflării X în cadrul intervalului de încredere, P, mai numită nivelul de încredere [119, 120]. Mărimea notată prin q și numită nivelul de incertitudine, complimentează valoarea P până la 1. Astfel, incertitudine q mai poate fi numită „probabilitatea depășirii erorii”:

$$P + q = 1, \quad (2.1)$$

Coeficientul Student  $T_{St(q,f)}$  depinde de „probabilitatea depășirii erorii” q și de varianța sistemului  $f = n - 1$ . Coeficientul Student scade cu creșterea numărului datelor în eșantion, n.

Deviația standard („standard deviation”),  $\sigma_{n-1}$  – se folosește în cazul în care mărimea unui eșantion conține un număr limitat de repetări:  $n = 2 - 3$ . Se calculează ca radical din dispersia eșantionului de date  $\sigma_{n-1}^2$ :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum(\bar{X} - X_i)^2}{n - 1}}, \quad (2.2)$$

Valorile  $T_{St(q,f)}$  și  $\sigma_{n-1}$  se utilizează pentru aprecierea erorii absolute numite altfel „abaterea absolută”,  $\Delta X$ , și pentru determinarea intervalului de încredere:

$$\bar{X} \pm \Delta X = \bar{X} \pm T_{St(q,f)} \cdot \sigma_{n-1}, \quad (2.3)$$

Conform trendului actual, care rezultă din analiza a mai multor publicații științifice, tot mai frecvent se utilizează valorile întregi ale  $T_{St(q,f)}$ . Pentru probabilitățile  $P = 0,95$  și  $P = 0,997$  acestea sunt egale, respectiv cu 2 și cu 3, dând naștere la „regula a două sigma” ( $\Delta X \sim 2\sigma_{n-1}$ ) și „regula a trei sigma” ( $\Delta X \sim 3\sigma_{n-1}$ ), care permit calcularea simplă a intervalului de încredere:

$$X = \bar{X} \pm \Delta X = \bar{X} \pm 2 \cdot \sigma_{n-1} \quad (2.4)$$

Erorile funcțiilor  $Y = f(X_1 \dots X_j)$ , care depind de j variabile  $X_i$ , au fost calculate folosind metoda „sumeii pătratelor erorilor relative”:

$$\varepsilon_Y = \frac{\Delta Y}{\bar{Y}} = \sqrt{\sum_{i=1}^j \left(\frac{\Delta X_i}{\bar{X}_1}\right)^2}, \quad (2.5)$$

$$\Delta Y = \varepsilon_Y \cdot \bar{Y}$$

$$Y = \bar{Y} \pm \Delta Y$$

## 2.6. Modelarea cinetică a procesului de extracție a pigmentilor

Pentru aprecierea duratei procesului de extracție a pigmentilor din petale s-a utilizat metoda modelării cinetice a procesului de extracție [121]. În mod general, viteza reacției sau viteza procesului prezintă reducerea concentrației pigmentului, A, într-o unitate de timp și se exprimă în felul următor:

$$\frac{-d[A]}{d\tau} = k[A]^n, \quad (2.6)$$

unde:  $d[A]/d\tau$  – viteza de reducere a concentrației pigmentilor în petale șofrănel;

A – concentrația pigmentilor, kg/100 kg;

k – constanta de viteză a procesului de extracție a pigmentilor,  $h^{-1}$ ;

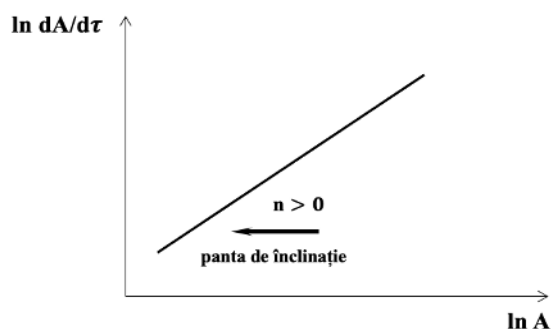
n – ordinul reacției;

semnul “-” arată scăderea concentrației pigmentilor în petale.

Viteza de reducere a concentrației pigmentilor depinde de ordinul reacției, n. Pentru determinarea ordinului reacției, ecuația diferențială 2.6 se prezintă în formă logaritmică:

$$\ln\left(-\frac{dA}{d\tau}\right) = \ln k + n \ln A, \quad (2.7)$$

Relația funcțională,  $\ln(-dA/d\tau) = f(\ln A)$ , exprimată grafic prezintă o linie dreaptă, orientată în direcția de reducerea a concentrației pigmentilor  $\ln A$  (figura 2.2).



**Fig. 2.2. Panta de înclinație a liniei drepte, care reflectă ordinul reacției, n**

Dacă ordinul reacției,  $n = 0$ , relația matematică se prezintă:  $A = -k_0\tau + A_0$ ;

ordinul reacției,  $n = 1$ , relația matematică:  $\ln A = -k_1\tau + \ln A_0$ ;

ordinul reacției,  $n = 2$ , relația matematică:  $A = \frac{1}{k_2\tau} + \frac{1}{A_0}$ ,

unde:  $\tau$  – durata procesului de extracție pigmentilor,  $h^{-1}$ ;

$A_0$  – concentrația inițială a pigmentilor în petale;

$k_0, k_1, k_2$  – constantele de viteză a procesului de extracție.

## Concluzii la capitolul 2

A fost stabilit, că concentrația totală a pigmentilor în petale uscate de șofrănel constituie circa 24,0 – 26,0%. Concentrația pigmentilor de culoare galbenă constituie 18 – 20 %; concentrația pigmentului roșu 4,5 – 5,5% din masa totală a petalelor.

Reieșind din proprietățile structurale și fizico-chimice ale calconelor – prezența grupelor cromofore cu 8 sau 17 legături duble conjugate, polaritatea variată, solubilitatea diferită în apă și în solvenți organici – au fost selectate metodele clasice, potrivite și optime pentru cercetarea detaliată a acestor obiecte de studiu, și au fost elaborate modalitățile de cercetare noi.

Investigarea amplă a proprietăților fizico-chimice și tehnologice ale coloranților calconici include: analiza cromatografică clasică TLC; metode instrumentale HPLC/MS și, îndeosebi, HPLC/PDA; spectroscopiile UV-Vis și FTIR/ATR; metodele complementare de apreciere cantitativă a spațiului cromatic CIELab și RGB, care permit analiza culorilor probelor în diferite condiții și în diferite stări de agregare.

A fost definită necesitatea elaborării unui sistem de producere a coloranților calconici galben și roșu, bazat pe proprietățile fizico-chimice ale acestor coloranți, compatibile cu matricea ale sistemelor alimentare, în care acești coloranți pot fi încorporați.

Au fost identificate metode matematice și statistice, necesare pentru prelucrarea datelor obținute și aprecierea erorilor, care sunt adecvate pentru metodele instrumentale utilizate.

### 3. PROPRIETĂȚILE FIZICO-CHIMICE ALE COLORANȚILOR DIN PETALE DE ȘOFRĂNEL

#### 3.1. Biosinteza calconelor în materia primă

Calconele din șofrănel reprezintă compuși rari din subclasa C – glucozidelor. Avantajul lor față de alte substanțe fenolice naturale constă în reducerea vitezei de hidroliză a glucozidelor în comparație cu O – glucozide. Totodată, istoricul de biosinteză a acestor calcone în mod evident va influența proprietățile funcționale ale acestor calcone în sisteme model și în alimente.

Până în prezent este cunoscut, că din petale de șofrănel au fost extrași peste 200 de compuși, dintre care aproape 60 aparțin clasei flavanoidelor [122]. Petalele inflorescențelor plantei șofrănel conțin pigmenți, care fac parte din clasa calconelor [123]. Se consideră, că pigmenții calconici de culoare galbenă manifestă capacitatea de activitate biologică: antiinflamatorie, antifungică, antivirală, antibacteriană, antioxidantă [124].

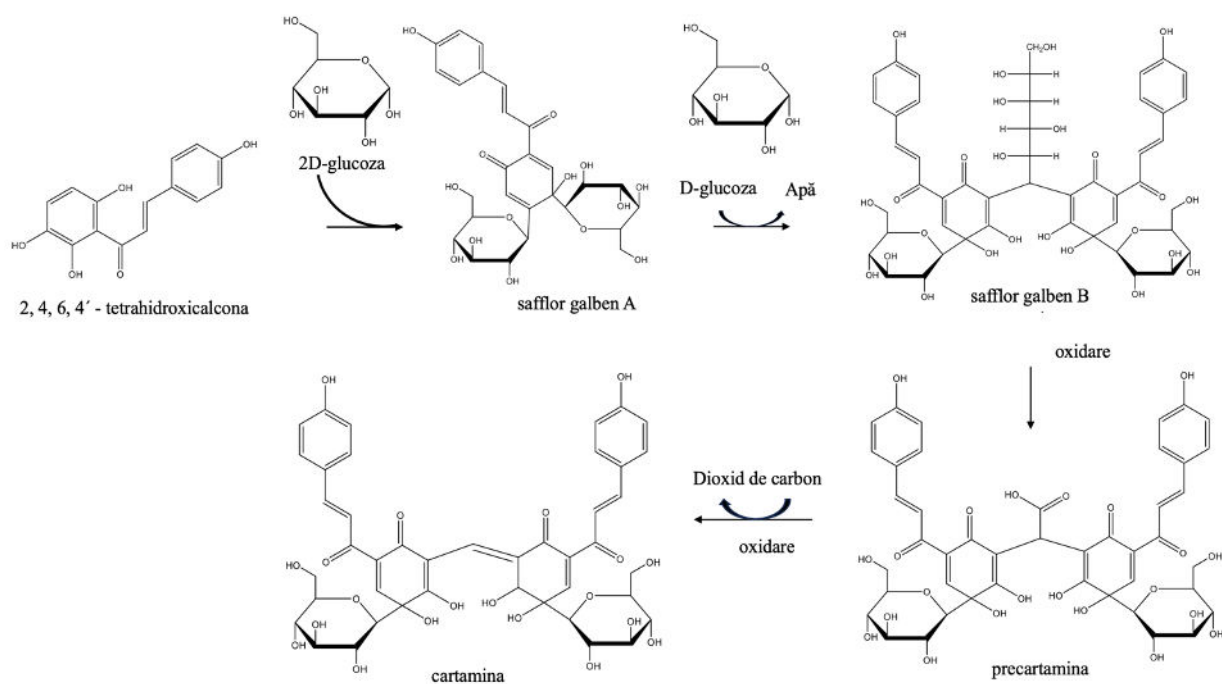
Pentru inițierea și desfășurarea studiului proprietăților fizico-chimice a coloranților, extrași din șofrănel, care ar fi potriviți pentru industria alimentară, a fost necesară cunoașterea istoricului lor în materia primă vegetală (petale), adică, modificărilor acestora.

Formulele structurale ale pigmenților și modificările chimice de bază, care au loc în petalele inflorescențelor de șofrănel, pot fi determinate prin izolarea compușilor respectivi cu utilizarea metodelor cromatografice, descifrarea structurii lor prin metode de rezonanța magnetică nucleară.

Este considerat, că în mecanismul de biosinteză a coloranților participă cel puțin patru compuși de culoare galbenă (figura 3.1).

Produsul final a biosintezei compușilor calconice, cartamina, este un colorant roșu non-antocianic, care prezintă cel mai mare interes practic dintre calconele de șofrănel. Cartamina este sintetizată, pornind de la 2,4,6,4'-tetrahidroxicalcona prin adădire a două molecule de glucoză, transformându-se în safflor galben A. Următoarea etapă reprezintă dimerizarea 2,4,6,4'-tetrahidroxichalconei C – glicozilice concomitent cu pierderea a unei molecule de glucoză, formându-se în safflor galben B. Următorul pas reprezintă oxidarea restului de glucoză, situat între fragmentele calconice în grupa -COOH, rezultând formarea precartaminei.

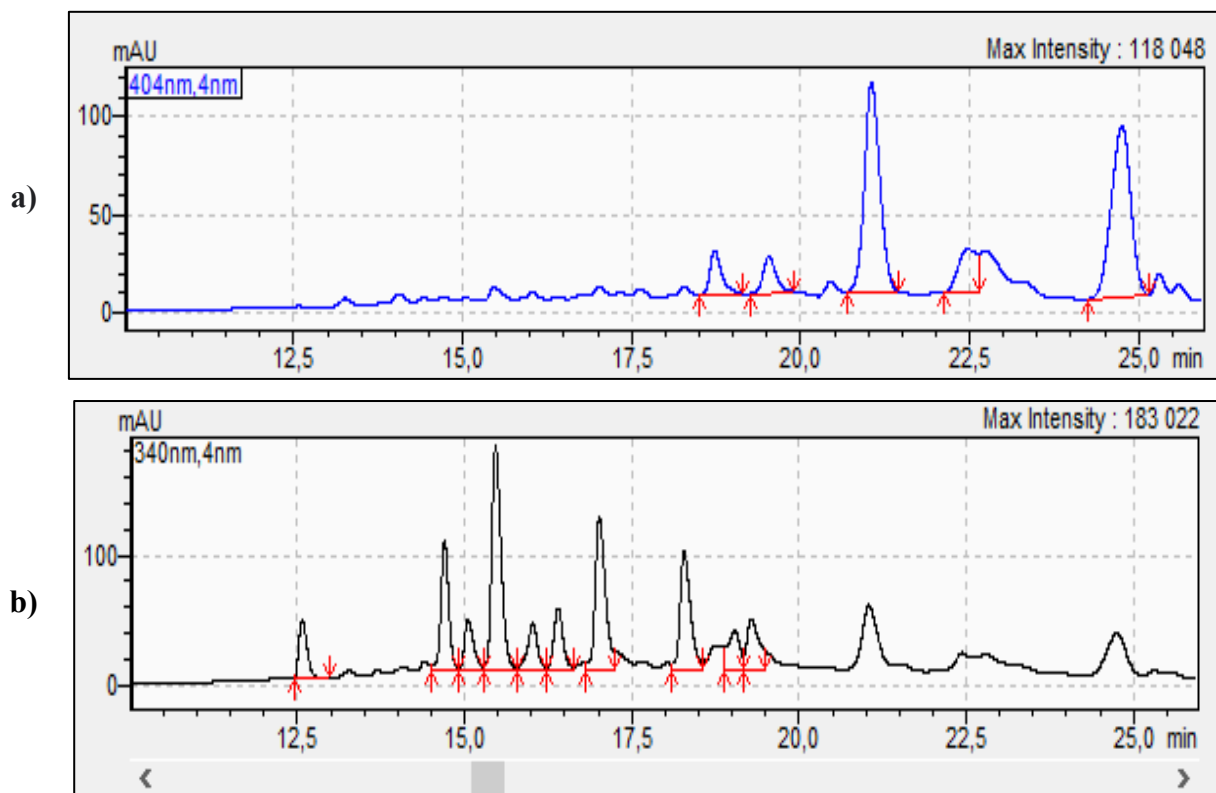
Etapă finală de biosinteză a calconelor din petale de șofrănel este catalizată enzimatic [80]. Prin reacția de oxidare și eliminarea dioxidului de carbon precartamina se transformă în cartamină – pigment de culoare roșie. Spre deosebire de calcone de culoare galbenă, cartamina este puțin solubilă în apă, foarte puțin solubilă în etanol și aproape insolubilă în eter.



**Fig. 3.1. Pigmenți galbeni și roșu în mecanismul procesului de biosinteză**

Este destul de probabil, că mecanismul de biosinteză a pigmentilor, prezentat în figura 3.1, nu include toate etapele de biosinteză, deoarece în unele surse bibliografice numărul calconelor galbeni din șofrănel ajunge până la 11 [125]. Totodată, devine clar faptul, că indiferent de gradul de maturitate funcțională a inflorescențelor, pigmentul galben este alcătuit din calcone înrudiți chimic. Faptul că, biosinteza cartaminei este un proces și mai complex, decât este prezentat schematic în figura 3.1 se confirmă și prin datele, obținute în prezenta teză prin utilizarea metodei HPLC cu detector PDA [126, 127]. Astfel, petalele de șofrănel, indiferent de gradul de maturitate conțin cel puțin doi pigmenți galbeni (safflomina C și izosafflomina C), care nu sunt prezente pe figura 3.1.

Una din cele mai potrivite metode pentru identificarea compușilor, responsabili de formarea culorii, este cromatografia lichidă de înaltă performanță, cuplată cu detectorii de tip Electro Spray Ionization MS sau PDA. Majoritatea metodelor de analiză HPLC a polifenolilor din surse vegetale se bazează pe eluarea în gradient cu utilizarea apei și acetonitrilului acidulați în calitate de faze mobile [128]. Avantajul utilizării metodei, în care fazele mobile reprezintă apă și acetonitril acidulați în mod diferit cu acid acetic (HPLC-1A [126] și HPLC-1B [127]), constă în separarea eficientă a polifenolilor, care se exprimă prin diferența considerabilă a timpului de ieșire ( $R_t$ ) pentru polifenolii cu structura și polaritatea similară.



**Fig. 3.2. Cromatogramele polifenolilor (a) și calconelor (b), extrase din petale de șofrănel**

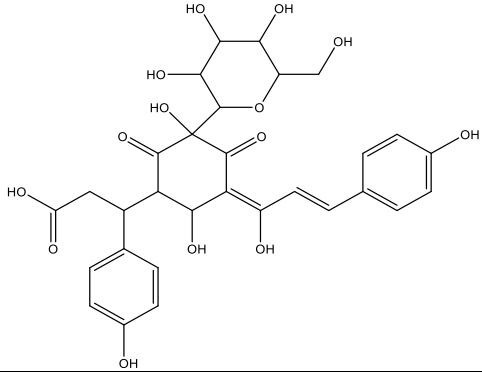
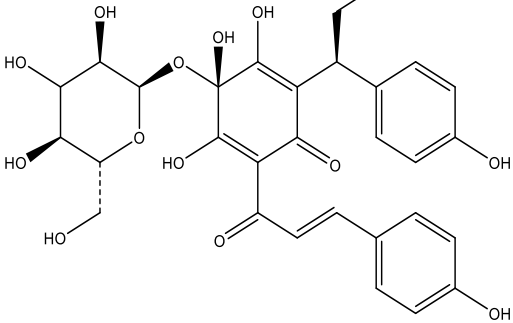
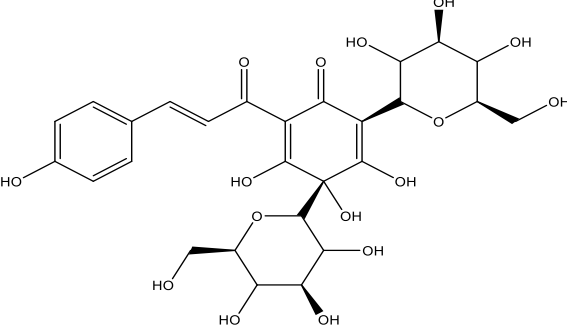
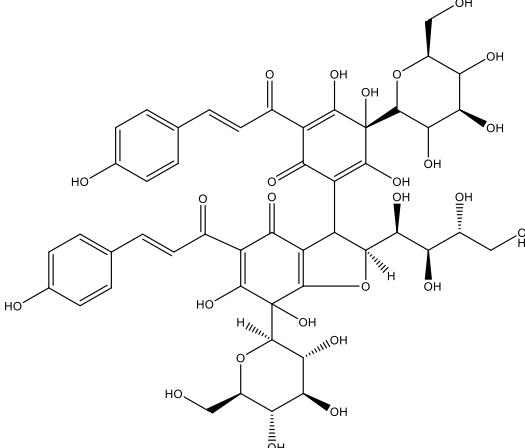
Profilul HPLC al extractului de petale de șofrănel și a amestecului de calcone galbene (YFDS) au fost analizate folosind metodă HPLC – 1A (pct. 2.2) . Rezultatele HPLC arată, că cele cinci picuri separate a extractului din petale (figura 3.2 a) au avut următoarele timpuri de retenție la 18,61; 19,489; 21,844; 22,273; 24,398 minute, ceea ce corespunde cu picurile și timpurile de retenție a YFDS (tabelul 3.1). Analiza cromatografiei lichide de înaltă performanță a demonstrat, că extractul de petalele de șofrănel conțin și un șir de polifenoli (figura 3.2 b), ceea ce confirmă, că materia primă studiată posedă valoare biologică înaltă.

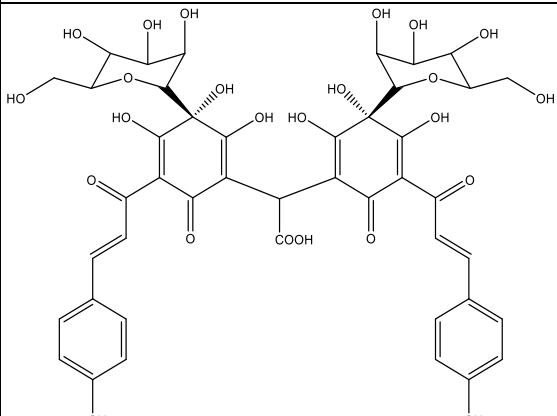
Spectrul fiecărui compus separat, care corespunde picului HPLC a permis identificarea a cinci pigmenți din amestec YFDS: safflomin C, izosafflomin C, HSYA, AHSYB și precartamina. Faptul, că compoziția YFDS corespunde compoziției petalelor, cunoscută pentru activitatea sa biologică [129], sugerează că YFDS poate fi utilizat în calitate de colorant natural alimentar (tabelul 3.1).

Spectrele UV-Vis în mod clar demonstrează, că în amestecul de pigmenți YFDS sunt prezenți pigmenți de culoarea galbenă, enumerați anterior, totuși, este important de cunoscut, prezența a căror componente din amestec au o concentrație mai semnificativă. Metoda spectroscopiei UV-Vis nu permite determinarea concentrației compușilor identificați. Datorită cromatogramei lichide de înaltă performanță, s-a determinat, că cea mai mare cantitate de culoare

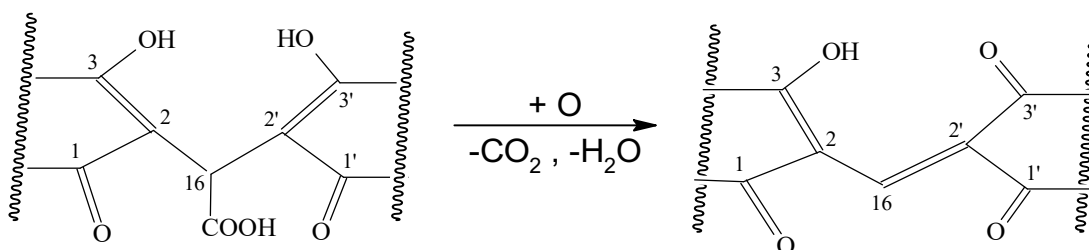
galbenă din YFDS este reprezentată de HSYA ( $R_T = 21,10$  minute), precartamina ( $R_T = 24,39$  minute) și AHSYB ( $R_T = 22,3$  minute) în ordine descrescătoare.

**Tabelul 3.1. Timpurile de retenție a pigmentilor galbeni din petale de șofrănel**

Denumirea calconei	Formula	Structura chimică a calconei	$R_T$ , min	
			HPLC-1A	HPLC-1B
1	2	3	4	5
Safflomin C	$C_{30}H_{30}O_{14}$		$18,6 \pm 0,5$	neidentificat
Izosafflomin C	$C_{30}H_{30}O_{14}$		$19,4 \pm 0,5$	neidentificat
Hydroxysafflower yellow A	$C_{27}H_{32}O_{16}$		$21,1 \pm 0,6$	$14,9 \pm 0,4$
Anhydrosafflower yellow B	$C_{48}H_{52}O_{26}$		$22,3 \pm 0,6$	$16,7 \pm 0,4$

1	2	3	4	5
Precartamina	$C_{44}H_{44}O_{24}$		$24,4 \pm 0,6$	$18,8 \pm 0,5$

Ultima etapa de biosinteză a calconelor (figura 3.3), care prezintă cel mai mare interes practic, și anume cartaminei și izocartaminei de culoare roșie, reprezintă decarboxilarea/dehidrogenarea concomitentă a precartaminei – o reacție enzimatică, catalizată de fermentul decarboxilaza, care are loc atât în petale, cât și poate fi efectuată *in vitro* [87]:

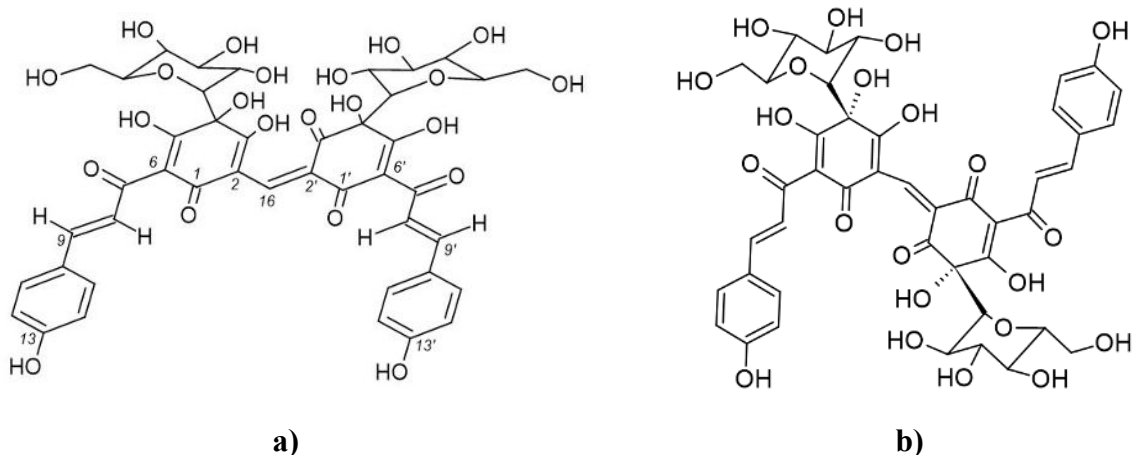


**Fig. 3.3. Reacția transformării precartaminei în cartamină**

Moleculele cartaminei și izocartaminei păstrează în structura sa două fragmente cu structura calconică. În aceste molecule se realizează conjugarea a șaptesprezece perechi de electroni (figura 3.4), acest cromofor destul de mare asigură apariția maximului de absorbție la lungimea de undă 520 nm, ce corespunde cu culoarea roșie a cartaminei și a soluțiilor acesteia în apă și în unii solvenți organici.

Trebuie de menționat, că în literatura prin termenul „cartamina” se denumește des varianta structurală, prezentată în figura 3.4.a. Respectiv, în mod „logic”, figura 3.4.b. ar reflecta structura izocartaminei, obținute prin rotirea reciprocă a jumătăților de cartamină în jurul axei  $C^2-C^{16}$ . În realitate, nici HPLC/PDA, nici HPLC/MS nu pot deosebi definitiv aceste două structuri în soluție.





**Fig. 3.4. Structura chimică a moleculei de cartamină (a) și izocartamină (b)**

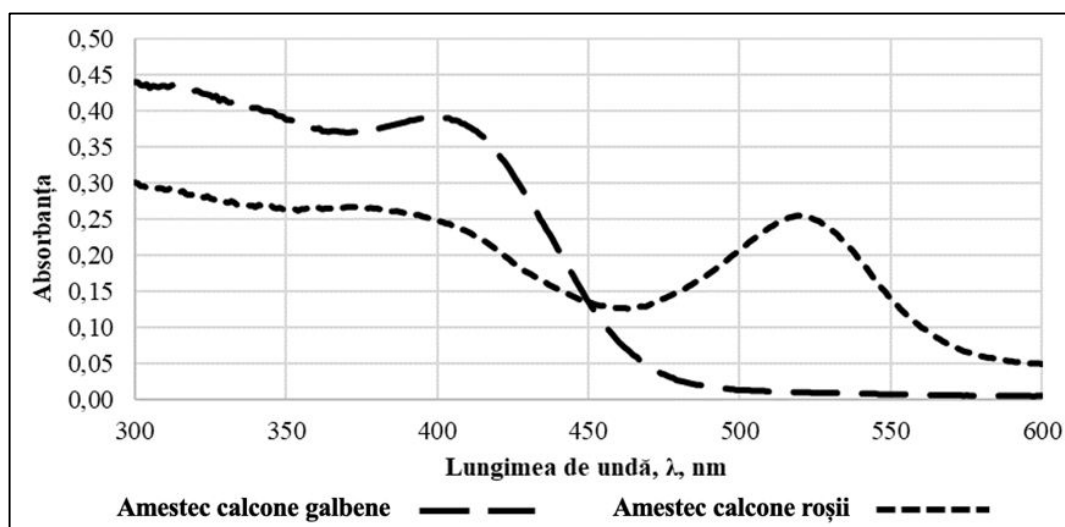
Starea fizică a materiei prime influențează stabilitatea chimică a calconelor și extractibilitatea lor. Distrugerea pereților celulelor în urma proceselor de uscare și hidratare a petalelor contribuie la eliberarea granulelor pigmentilor din componența petalelor și provoacă creșterea randamentului de extracție a amestecului de pigmenți. Totodată, prezența multor grupe – OH în structura calconilor identificați presupune, că după distrugerea granulelor de pigmenți și a pereților celulari, acestea se vor afla în forme legate cu polizaharide, în particular cu celuloza prin intermediul legăturilor de hidrogen. Această ipoteză a fost confirmată ulterior analizând complexii cartamina – celuloză prin spectroscopia IR în combinație cu alte metode [95] pct. 3.3.4, că deoarece cartamina se află în compoziția petalelor în contact nemijlocit cu celuloza, natura interacțiunilor polizaharidă – cartamină în petale și în complexul CCC sunt de aceeași natură, dar argumentele respective vor fi aceleași.

### 3.2. Stabilitatea calconelor în extracte *in situ* și în sisteme – model

Spectrele UV-Vis ale extractelor coloranților calconice galben și roșu diferă semnificativ, datorită sistemelor diferite a legăturilor duble conjugate. Diferite grupe cromofore și auxochrome se caracterizează prin aportul propriu în valoarea maximului de absorbție. Utilizarea valorilor teoretice a aporturilor grupelor funcționale din hidroxisaflor galben A prezice valoarea teoretică a maximului de absorbție de la 395 nm până la 433 nm, în funcție de metodologie de calcul [78]. Valorile experimentale ale maximelor de absorbție a calconelor de culoare galbenă se încadrează în intervalele de la 402 nm până la 412 nm. Calculul teoretic al maximului de absorbție a cartaminei prezintă o dificultate extremă, pentru că structura cartaminei reprezintă un cromofor din 17 perechi de electroni cu un număr impunător de grupe auxochrome – OH, precum și grupări

de dezoxiglucoză,  $-C_6H_{11}O_5$ , care este o grupă rară, și pentru care nu au fost găsite date de activitatea ei auxocromă.

Maximum experimental de absorbție a cartaminei în soluții apoase diluate este situat la lungimea de undă 520 nm în cazul înregistrării spectrelor la spectrofotometre UV-Vis clasice cu prismă (figura 3.5), și la lungimea de undă 519 nm în cazul utilizării detectoarelor PDA (Photo - diode Array) sau DAD (Diode Array Detector) a HPLC-cromatografelor „Shimadzu LC – 2030 – C 3D Plus” sau „Agilent 1200”, respectiv.



**Fig. 3.5. Spectrele UV-Vis a calconelor individuali: colorantului galben, YFDS (amestec calcone galbene), cartaminei (amestec calcone roșii) la pH egal cu 4**

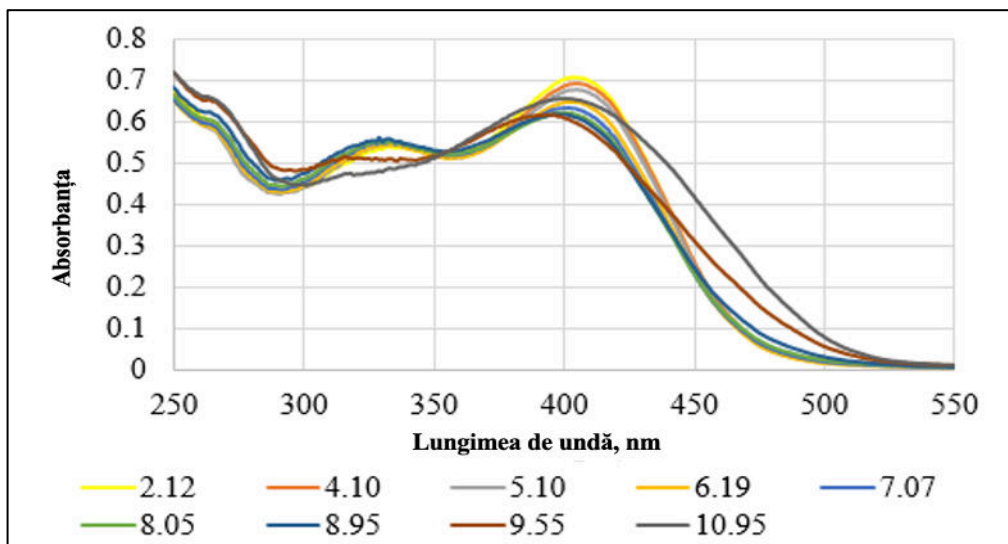
Intersecția spectrelor de absorbție a coloranților galben și roșu se află în regiunea 450 nm (figura 3.5). Respectiv absorbția la această lungime de undă poate fi utilizată pentru caracterizarea rapidă a concentrației tuturor calconelor în soluție, ce prezintă interes practic pentru realizarea controlului tehnologic de producție.

### ***3.2.1. Influența pH-lui asupra spectrelor și culorii calconelor în soluții***

Au fost înregistrate spectrele UV-Vis ale soluțiilor model cu concentrații de  $10^{-5}$  până la  $10^{-3}$  mol/L la diferite valori ale pH – lui. Metoda spectrofotometrică demonstrează influența neliniară a valorii pH – lui asupra culorii calconelor galbeni. Spre deosebire de soluțiile colorantului galben, spectrele soluțiilor de cartamină diferă semnificativ în funcție de valorile pH – lui, ce indică modificările structurale mai profunde ale cromoforului.

În spectrele UV-Vis, obținute pe spectrofotometru cu prisma, extractele de culoare galbenă au maximum de absorbție la lungimea de undă 404 nm. Totodată, la separarea cromatografică a

coloranților și înregistrarea spectrelor cu detectoarele PDA ori DAD, diferiți coloranți galbeni obținuți *in situ* din petale, precum și a coloranților din compoziția amestecului solid YFDS, au spectre foarte similare după forma, cu maximumul principal de absorbție situat de la 402 nm până la 412 nm. Poziția maximumului de absorbție în spectru obținut la spectrofotometru cu prismă, rămâne constantă în intervalul pH-lui de la 2 până la 8. La variația valorilor pH-lui de la 8 până la 11, schimbările în spectre UV-Vis devin semnificative (figura 3.6). Aceasta permite să presupunem, că în medii puternic alcaline au loc transformările structurale ale unor coloranți galbeni, care însă nu pot fi studiate prin metoda HPLC pe coloana C<sub>18</sub>, care degradează la pH înalt. Metoda HPLC poate fi utilizată și pentru colorantul roșu, în cazul depășirii restricțiilor, impuse de coloana cromatografică.



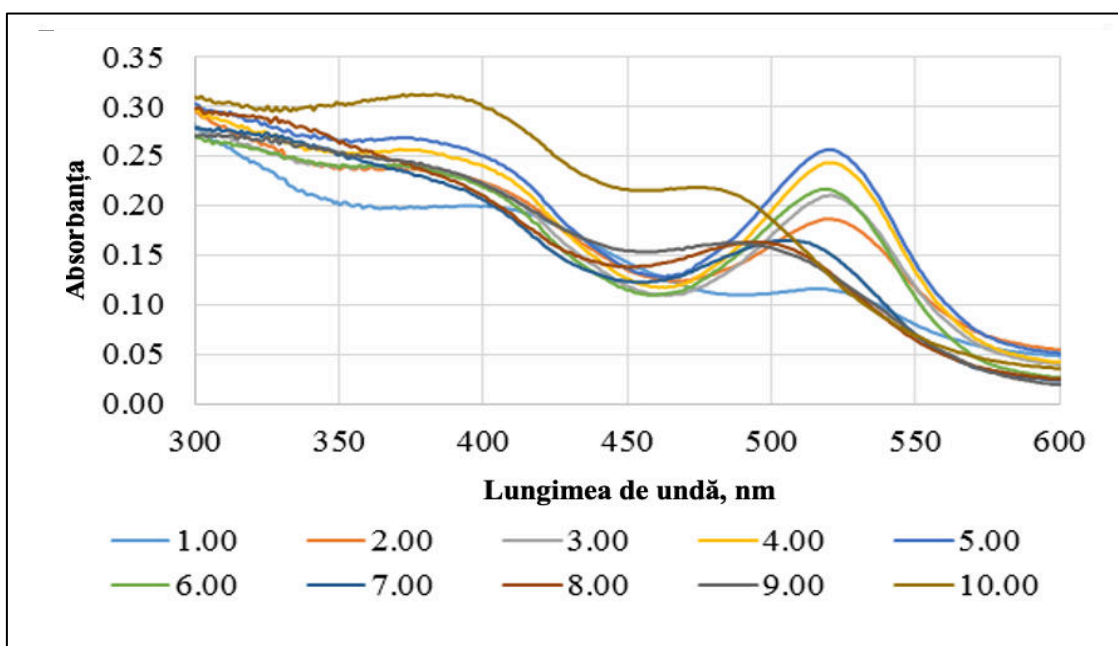
**Fig. 3.6. Modificările spectrului UV-Vis a extractului colorantului galben  $10^{-4}$  mol/L în funcție de pH**

Pentru spectrele cartaminei maximumul de absorbție corespunde cu 520 nm în intervalul pH – lui de la 2 până la 5, atât la spectrofotometru cu prisma, cât și la detectorii PDA / DAD [95]. Dacă pH – ul crește, spectrele UV-Vis arată o deplasare către lungimi de undă mai scurte (figura 3.7), ce denotă faptul modificării structurii cromoforului și, foarte probabil, perturbarea stabilității moleculei.

Trebuie de menționat, că metoda HPLC cu detectorul PDA nu permite studierea spectrelor UV-VIS a diferitor forme ale cartaminei la pH – ul dorit, din cauza interdicțiilor, impuse de metoda de cromatografiere, care se referă la natura solvenților, pH-ul fazelor mobile și coloană utilizată. Astfel, utilizarea gradientului apă – acetonitril, acidulați cu acid acetic poate să ducă la blocarea coloanei de faza inversă tip C<sub>18</sub> datorită separării cartaminei în starea solidă în timpul

cromatografierii direct în interiorul coloanei. Metoda isocratică potrivită pentru injectarea cartaminei [80], corespunde cu un pH foarte mic ( $< 2$ ) a fazei mobile, ceea ce o face practic inaplicabilă pentru coloranții galbeni, pentru separarea eficientă a cărora aciditatea fazei mobile trebuie să fie moderată.

Aciditatea înaltă a fazei mobile, necesară pentru cromatografierea cartaminei, contribuie la polarizarea puternică a moleculelor altor polifenoli, inclusiv a calconelor galbeni, și, respectiv, la ieșirea lor mult mai rapidă de pe coloană cu fază inversă.

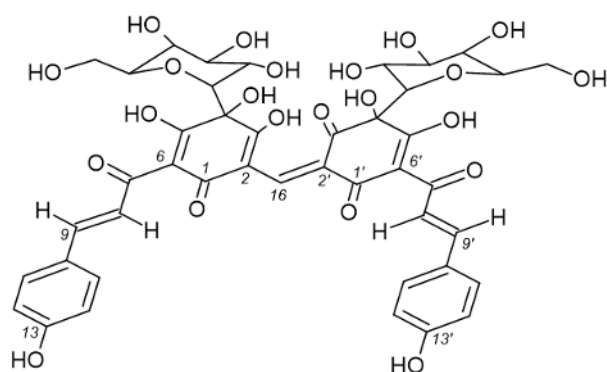


**Fig. 3.7. Modificările spectrului UV-Vis a soluțiilor  $10^{-5}$  mol/L a cartaminei în funcție de pH**

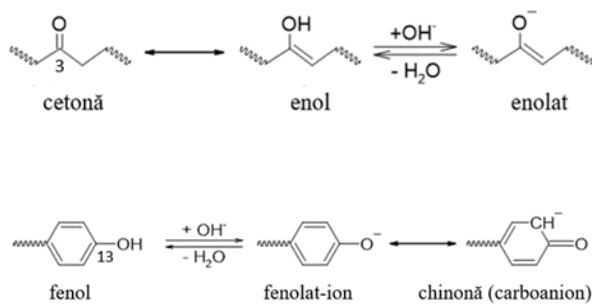
La fel ca mulți alți coloranți naturali roșii, solubili în apă, cartamina este sensibilă la pH. Maximul de absorbție ale soluțiilor de cartamină foarte diluate în medii acide slabe și neutre corespunde cu 517 – 520 nm.

La pH 10,0 maximul de absorbție se deplasează hipsocromic la 480 nm (figura 3.7), totodată având loc apariția picului de absorbție la 390 nm. Aceste efecte pot fi explicate prin modificările grupărilor para-cumaroil, care sunt atașate la „miezul” moleculei de cartamină ori izocartamină în pozițiile 6 și 6’.

Restructurările grupelor cromofore, care au loc datorită reactivității lor chimice, evident, au ca urmare și modificările de culoare. Schimbările de culoare ale cartaminei (figura 3.8) la pH diferit pot fi explicate prin disocierea grupărilor enol și fenol (figura 3.9), precum și prin prezența structurilor tautomere de rezonanță.



**Fig. 3.8. Structura chimică a moleculii de cartamină**



**Fig. 3.9. Transformările cetonilor și fenolilor în mediu bazic**

Astfel, în poziția 3 și 3' ale cartaminei (figura 3.8) poate să se realizeze tautomerismul ceto-enolic, iar în pozițiile 13 și 13' sunt posibile transformările fenolului în chinoidă (figura 3.9).

### 3.2.2. Modelarea capacității de colorare a colorantului galben, YFDS, cartaminei și complexului cartamina-celuloză

Pentru a monitoriza conținutul amestecului de pigmenți galbeni, YFDS și a cartaminei pe parcursul controlului proceselor tehnologice de extracție și concentrare, prezintă interes de calculat coeficienții molari de extincție în intervalul larg al pH-lui. Coeficienții molari de extincție a amestecului de pigmenți galbeni la lungimea de undă 404 nm și a cartaminei la lungimea de undă 520 nm la diferite valori ale pH-lui, se calculează în conformitate cu ecuația 3.1, dedusă din legea lui Beer – Lambert:

$$\varepsilon(\text{pH}) = \frac{A(\text{pH})}{C_M l}, \quad (3.1)$$

unde:  $\varepsilon(\text{pH})$  – coeficientul molar de extincție,  $\text{L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

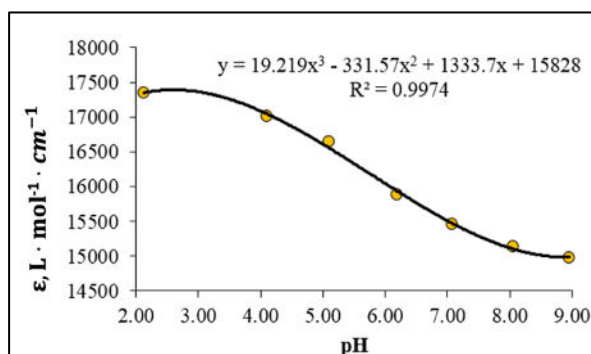
$A(\text{pH})$  – absorbanta, mărimea adimensională;

$C_M$  – concentrația molară,  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;

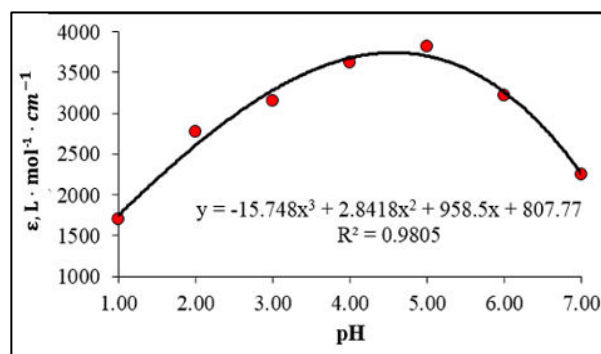
$l$  – lungimea parcursă de lumină, cm.

Cu ajutorul procedurilor standard Excel a fost selectat un model matematic care descrie în mod satisfăcător funcțiile obținute,  $\varepsilon = f(\text{pH})$ . Criteriu de adecvabilitate a modelului a fost aleasă condiția, că  $R^2 > 0,98$ . S-a stabilit, că pentru ambii coloranți din petale de șofrănel, funcțiile

$\varepsilon = f(\text{pH})$  sunt bine descrise prin ecuații de ordinul trei (figurile 3.10, 3.11): curbele sunt prezentate fără întreruperi și cu o dispersie a punctelor relativ mică.



**Fig. 3.10. Extincțiile molare experimentale ale colorantului galben, YFDS, și funcția obținută  $\varepsilon = f(\text{pH})$**



**Fig. 3.11. Extincțiile molare experimentale ale cartaminei și funcția obținută  $\varepsilon = f(\text{pH})$**

Abaterea punctelor experimentale de la model permite calcularea erorii în determinarea coeficienților de absorbție molară,  $\Delta\varepsilon$ . Ca urmare, au fost obținute ecuațiile finale, care pot fi utilizate pentru a calcula coeficienții de absorbție molară într-o gamă largă de pH, potențial acoperind aproape toate alimentele și băuturile.

După cum se observă pe figurile 3.10, 3.11, coeficienții molari de extincție a colorantului galben, YFDS, (recalculat la precartamina) și a cartaminei/izocartaminei, sunt egali cu circa 17300 și 3700 în condițiile respective de pH. Reieșind din sensul fizic al coeficientului molar de extincție (absorbanța a stratului de 1 cm de soluție cu concentrația 1 mol/L), poate fi argumentată teoretic doza coloranților, necesară pentru colorarea produselor alimentare.

Din practica de rutină a măsurărilor spectrofotometrice este cunoscut, că culoarea soluțiilor coloranților cu densitatea optică de la 0,2 până la 1,0 în domeniul vizibil, se apreciază vizual (calitativ) de la ușor colorate până la destul de colorate. Soluțiile cu densitățile optice de 1 – 10000 sunt prea colorate, afectând percepția culorii.

Reieșind din expresia matematică a legii Beer – Lambert, poate fi apreciată concentrația molară rezonabilă a soluțiilor (suspensiei în cazul CCC) respective. Admițând densitatea sistemului egală cu densitatea apei, putem „egala” un litru cu un kilogram și argumenta cantitatea colorantului necesară, pentru colorarea unui kilogram de produs alimentar, CPA (tabelul 3.2):

$$\text{CPA} = C_M * M, \quad (3.2)$$

unde:  $C_M$  – concentrația molară a speciei colorate;

M – masa molară a speciei colorate.

**Tabelul 3.2. Argumentarea teoretică a cantității colorantului în produs alimentar, CPA**

Colorant alimentar Solid	Coeficient de extincție, $\epsilon$ , L/mol·cm	Masa molară, M, g/mol	Intensitate ușoară a culorii, la absorbanța 0,2		Intensitate pronunțată a culorii, la absorbanța 1,0	
			$C_M$ , mol/L	CPA, g/kg	$C_M$ , mol/L	CPA, g/kg
YFDS	17300	957	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,011	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,057
Cartamina	3700	911	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,049	$27 \cdot 10^{-5}$	0,25
CCC (25% Crt)	3700	3644	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,20	$27 \cdot 10^{-5}$	0,98

Nota: CPA – colorant în produs alimentar; YFDS – colorantul galben; CCC – complexul cartamina-celuloză; Crt - cartamina.

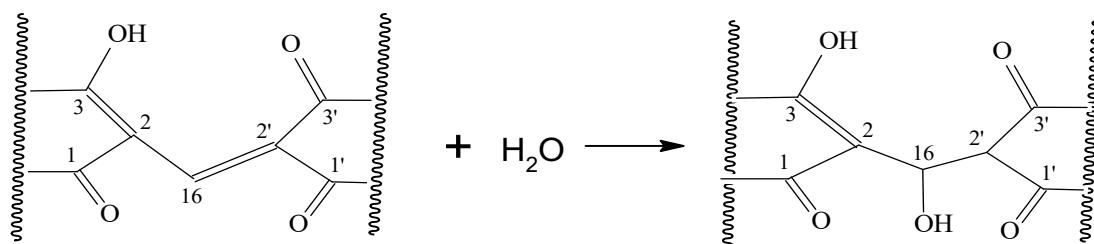
Trebuie de menționat, că valorile CPA calculate în baza coeficienților molari de extincție vor fi modificate în compozițiile alimentare reale în funcție de nuanța lor inițială și textură. Îndeosebi, este aproximativă aprecierea pentru CCC, care nu formează soluție, dar reprezintă o suspensie, respectiv, perceperea culorii CCC va fi diferită. Datele din tabelul 3.2 trebuie să fie precizate pentru fiecare produs alimentar în funcție de intensitatea programată a culorii și particularitățile tehnologiei de fabricație a produsului.

### 3.2.3. Mecanismul hidratării cartaminei în soluții

Din literatură se cunoaște, că cartamina adăunează molecula de apă la legătura dublă între atomii de carbon situați în pozițiile 2' și 16 prin mecanismul de adiție anti-Markovnikov [93]. Conform acestui mecanism, hidrogenul satură atomul de carbon din poziția 2', mai puțin hidrogenizat, decât carbonul din poziția 16. Adiția are loc prin mecanism ionic electrofil. Datorită efectului mezomer negativ  $\pi \rightarrow \pi$ , cauzat de grupele carbonil din pozițiile 1' și 3', carbonul C<sup>16</sup> de la legătura dublă a moleculei de precartamina devine puternic electrofil și adăunează particula nucleofilă, anionul hidroxil -OH<sup>-</sup> (figura 3.12).

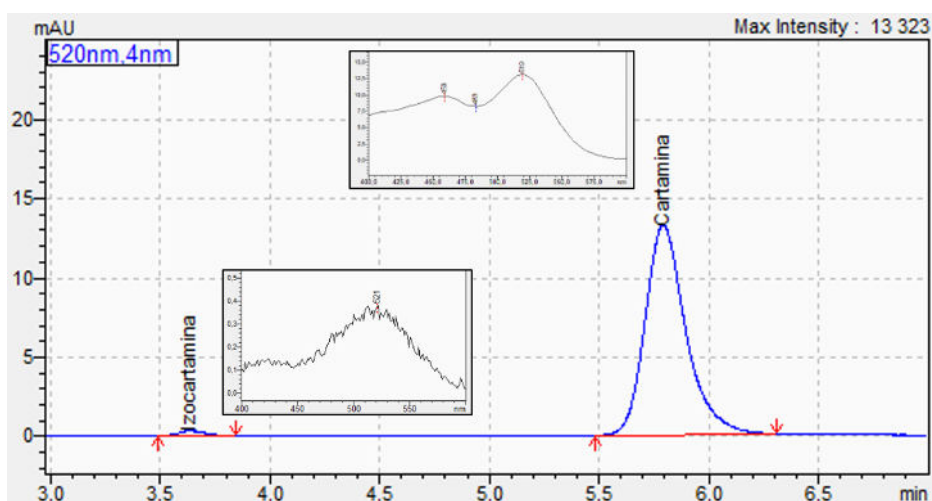
Hidratarea cartaminei în poziția 16 este însoțită de ruperea conjugării legăturilor duble din șaptesprezece perechi de electroni [130], responsabile pentru apariția picului la lungimea de undă 520 nm. Se formează două sisteme conjugate a câte opt perechi de electroni cu maximul de absorbție la lungimea de undă 410 nm, ceea ce corespunde cu culoarea galbenă.





**Fig. 3.12. Schema procesului de transformare a moleculei de cartamină ( $M = 910 \text{ g/mol}$ ) cu formarea hidrocartaminei galbene ( $M = 928 \text{ g/mol}$ )**

Așadar, culoarea galbenă a soluțiilor de cartamină în medii bazice, mărturisește, că cartamina în soluție, de fapt, poate să se afle în formă hidratată. Pe cromatogramele extractelor proaspete din CCC se observă două picuri distincte cu spectre UV-Vis/PDA aproape identice și cu maximum de absorbție la 519 – 520 nm (figura 3.13).



**Fig. 3.13. Identificarea a doi izomeri de cartamină cu HPLC-2: izocartamina ( $R_T = 3,63$ ) și cartamina ( $R_T = 5,79$ ), extrași din CCC**

Se consideră, că cartamina este unica substanță de culoare roșie, extrasă din petale de șofrănel, care se absoarbe pe celuloză [131]. În literatură nu au fost găsite informații suficiente despre existența izomerilor cartaminei. Totodată, structura hidrocartaminei (figura 3.12) presupune posibilitatea rotirii libere de-a lungul axelor  $C^2 - C^{16}$  sau  $C^{2'} - C^{16}$ . Astfel, la restabilirea cromoforului plat cu șaptesprezece perechi de electroni sunt posibile două variante de aranjare a grupărilor chinocalconice C – glicozilice în raportul  $C^2 - C^{16} - C^{2'}$ . Prezența a două picuri cu maximum de absorbție la 520 nm, care au spectre absolut identice și care aparțin coloranților roșii



permite să constatăm, că în extractul, obținut de pe complexul cartamina-celuloză și supus imediat cromatografierii, există cel puțin două forme de cartamină (cartamină și izocartamină).

### 3.2.4. *Cinetica descompunerii cartaminei în soluții*

Prezintă interes aprecierea constantelor de viteză a procesului de descompunere a cartaminei hidratate în soluții – model, care va caracteriza în mod cantitativ stabilitatea acestei calcone.

Determinarea experimentală a ordinului de reacție prin metoda cromatografică este o sarcină foarte dificilă, deoarece necesită un număr foarte mare de injecții în condiții de strictă reproductibilitate.

Totodată, majoritatea reacțiilor de descompunere se supun cineticii reacțiilor de ordinul întâi [132]. Reeșind din faptul, că concentrația molară a cartaminei este foarte mică,  $10^{-5} - 10^{-3}$ , devine și mai probabil, că cinetica descompunerii cartaminei în soluție corespunde ordinului întâi, care se supune următoarei ecuații analitice [133]:

$$K_{I,T} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_0 - X_\tau} = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C_\tau}, \quad (3.3)$$

unde:  $C_0$  – concentrația inițială a speciei, care se supune transformării, sau un parametru fizic măsurabil, proporțional cu această concentrație (aria picului cromatografic);

$X_\tau$  – scăderea concentrației speciei transformate către momentul  $\tau$  (scăderea ariei picului cromatografic);

$C_\tau$  – concentrația curentă a speciei, care suferă transformarea în momentul  $\tau$  sau un parametru fizic măsurabil proporțional.

Pentru determinarea concentrației curente  $C_\tau$ , cartamina, a fost extrasă din proba de CCC cu soluția de carbonat de natriu 4%. Extractul a fost adus la valoarea pH-lui 4,5 (soluția I). Soluția I a fost obținută și filtrată prin microfiltru PTFE 0,45 microni și injectată imediat. Apoi o parte din această soluție s-a menținut la  $+5^\circ\text{C}$ , timp de 20 ore (soluția II), iar a doua parte la  $+20^\circ\text{C}$ , timp de 20 ore (soluția III). Soluția II și soluția III au fost injectate, obținând valorile ariilor picurilor, care constituie  $A(\text{II}) = 2369816$  și  $A(\text{III}) = 479349$ . S-au calculat constantele de viteză de descompunere a cartaminei hidratate la pH egal cu 4,5:

$$K_{I,278} = \frac{1}{20} \ln \frac{2545180}{2369816} = 0,00357 \text{ h}^{-1}$$

$$K_{I,293} = \frac{1}{20} \ln \frac{2545180}{479349} = 0,0835 \text{ h}^{-1}$$

În baza constantelor experimentale s-a determinat energia de activare a procesului de descompunere,  $E_A$  [134]:

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}, \quad (3.4)$$

unde:  $R$  – constanta universală a gazului ideal,  $J / \text{mol} \cdot K$ ;

$T_1, T_2$  – temperaturile soluțiilor de cartamină;

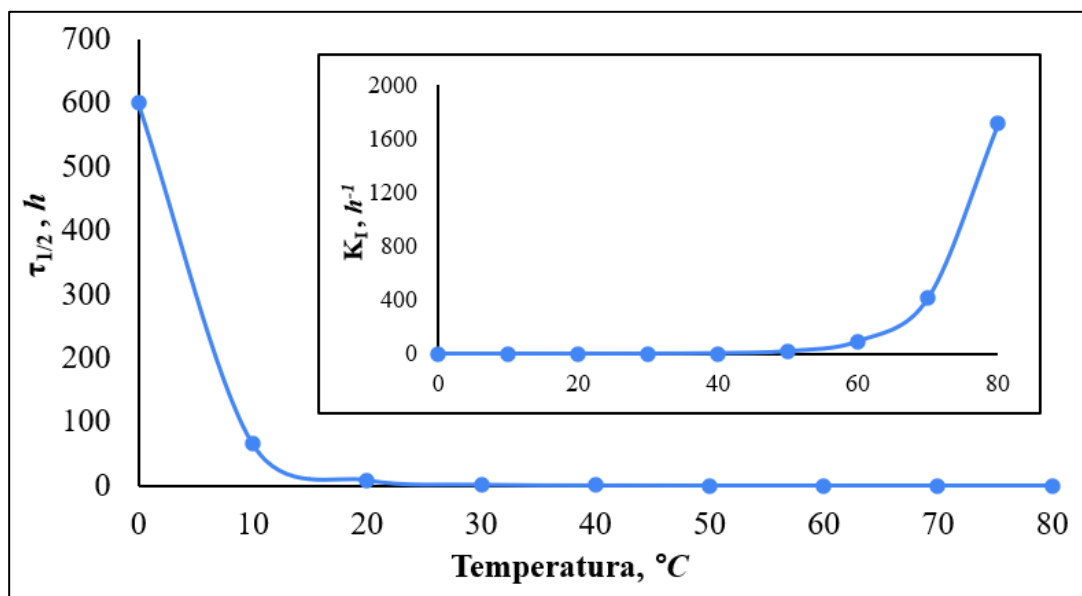
$K_{T_1}, K_{T_2}$  – vitezele de descompunere a cartaminei în soluții la temperaturi respective.

$$E_A = \frac{8,314 \cdot 278 \cdot 293}{293 - 278} \ln \frac{0,0835}{0,00357} = 142,32 \text{ kJ}$$

Valoarea înaltă a energiei de activare corespunde proceselor, care au loc în faza lichidă, adică, nu implică fenomenele de interfață, pentru care energia de activitate este mai mică de 40 kJ.

Cunoașterea valorii energiei de activare permite prognozarea teoretică atât a constantelor de viteză, cât și a timpului de înjumătățire în diapazonul de temperaturi, care prezintă interes anume în cadrul tehnologiilor de preparare a produselor alimentare.

Utilizând ecuația 3.3 au fost calculate valorile  $k_1$  și  $\tau_{1/2}$  pentru un diapazon de temperaturi, care corespunde temperaturilor proceselor tehnologice în producerea lactatelor ( $0 - 80^\circ\text{C}$ ) (figura 3.14).



**Fig. 3.14. Funcția parametrilor cinetici  $\tau_{1/2}$  și  $k_1$  de temperatură**

Astfel, timpul de înjumătățire a cartaminei în starea dizolvată în apă, scade exponențial la creșterea temperaturii (figura 3.14), alcătuind circa 8 ore la temperatura camerei. În acest caz, utilizarea cartaminei în formă de soluție apoasă la temperatura camerei și la temperaturi mai mari, la care  $\tau_{1/2}$  continuă să scadă, își pierde sensul, deoarece cartamina repede se descompune.




### 3.3. Stabilitatea complexului solid cartamina-celuloză

Orice colorant alimentar natural reprezintă un produs obținut prin diverse procese de natură chimică, care se caracterizează prin stabilitatea proprie, în funcție de starea de agregare. Utilitatea colorantului alimentar, ca a produsului comercial implică extinderea duratei păstrării a proprietăților funcționale a acestuia. Prezintă interes studierea stabilității colorantului în stare solidă, deoarece anume în această stare poate fi asigurat termenul de depozitare maximal posibil cu păstrarea deplină a funcționalității.

#### 3.3.1. Particularitățile cartaminei în studii cromatografice

Cromatografia clasică tip TLC (cromatografia în strat subțire), îndeosebi varianta ei pe hârtie, se potrivește foarte bine pentru unele sarcini de cercetare a obiectului de studiu colorat. Avantajul metodei TLC pentru coloranți constă în lipsa necesității dezvoltării cromatogramelor.

Au fost utilizate sisteme de eluare I, II și III, eficiente pentru separarea coloranților roșii de tipul antocianelor [26] (figura 3.15).

Compoziția sistemului	I	II	III
	HCl 0,1 mol · L <sup>-1</sup>	Apă distilată, 50% (v) Etanol, 45% (v) Acid citric, 5% (m)	Apă distilată, 4 părți (v) Butan-1-ol, 5 părți (v) Acid acetic, 1 parte (v)
Mostră			
R <sub>f</sub> (galben)	0,51 ± 0,05	0,71 ± 0,05	0,35 ± 0,05
R <sub>f</sub> (roșu)	0,00	0,03 ± 0,02	0,03 ± 0,02

Nota: consecutivitatea depunerii: 1 – extractul bazic din petale de șofrănel; 2 – colorantul galben pulbere; 3 – soluția apoasă de cartamină

**Fig. 3.15. Cromatografia în strat subțire a pigmentilor din petale de șofrănel**

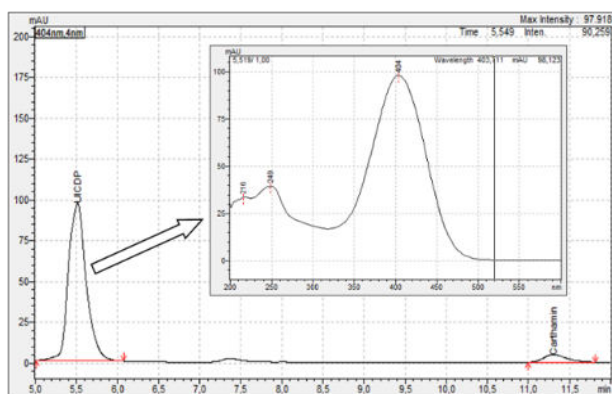
Cromatogramele și valorile R<sub>f</sub> din figura 3.15 demonstrează, că cartamina se absoarbe bine pe celuloză, și se deplasează cu viteza foarte redusă la utilizarea diferitor sisteme de eluanți. Totodată, spoturile de cartamina rămân vizibile pe cromatogramele uscate circa 3 – 4 săptămâni, adică, timpul de înjumătățire a cartaminei în faza celulozei este mult mai mare decât în soluție.

Deoarece cartamina este puțin solubilă în apă, formarea cristalelor are loc la concentrații de cartamină mai mari de 10<sup>-4</sup> mol/L, adică mai mari de 0,01%. Prin urmare, doar sisteme, care conțin mai puțin de 10<sup>-4</sup> mol/L cartamina sunt injectabile. Totodată, într-o soluție apoasă cu aceste concentrații inițiale de cartamină, conținutul de cartamină scade de peste 5 ori în 20 de ore (ec. 3.5), în timp ce cartamina rămâne practic neschimbată în faza celulozei timp de o lună (cap. 3.3.3). Astfel, stabilitatea cartaminei în faza celulozei microcristaline este mai mare decât stabilitatea colorantului în soluții apoase. Fenomenele observate corelează perfect cu efectul Saito [135]. Cromatogramele pe celuloză demonstrează, că celuloza microcristalină poate fi utilizată pentru imobilizarea și stabilizarea cartaminei.

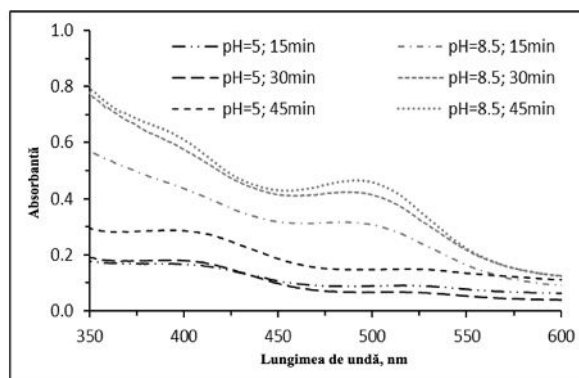
Totodată, solubilitatea joasă a cartaminei modifică metodologia standard de studiul HPLC al acesteia. Astfel, în mediu slab bazic de la 8 până la 10, cartamina este ușor extrasă din CCC, având culoare portocalie (figura 3.21). Când extractul este acidulat până la pH 4,5, structura de cromofor a cartaminei se restabilește și soluția devine roșie (figura 3.15). Peste un timp scurt, cartamina se precipită sub formă de fulgi. Prin urmare, atunci când se încearcă eluarea cu solvenții apoși, poate avea loc formarea cristalelor de cartamină pe coloana HPLC. Pentru a evita acest lucru nedorit, a fost stabilit experimental, că faza injectată trebuie să conțină 10-40% solvent organic.

### 3.3.2. Stabilitatea complexului cartamina-celuloză în stare umedă: influența temperaturii, pH-lui și timpului

Descompunerea completă a cartaminei hidratate în soluție apoasă la temperaturi de peste 50°C are loc în aproximativ 1 oră (figura 3.17). S-a raportat [95], că degradarea cartaminei în mediul apos duce la formarea unui produs galben neidentificat, dar cu maximul de absorbție la lungimea de undă 404 nm în spectru UV-Vis/PDA, ce reprezintă un argument că produsul respectiv reprezintă o calconă. Conform datelor, obținute la cercetarea țesăturilor de bumbac, colorate cu șofrănel și expuse factorilor agresivi, degradarea definitivă a cartaminei s-a observat după 500-1500 ore [136]. Degradarea cartaminei se observă în UV-Vis/PDA prin scăderea densității optice la lungimea de undă 520 nm. În același timp, brațul la 404 nm, vizibil în spectrele cartaminei, se transformă într-un vârf pronunțat (figura 3.16). Un vârf similar la 404 nm este observat și pentru precursorul biochimic al cartaminei, precartamina, care conține 2 fragmente separate de chinocalconă, neconjugate [80].



**Fig. 3.16. Produs neidentificat de descompunere a cartaminei**



**Fig. 3.17. Spectrele cartaminei (la 50 °C în funcție de valoarea pH-lui) din complexul cartamina-celuloză**

După cum a fost menționat, cartamina în soluție este extrem de instabilă și se descompune imediat după extracția din CCC. Descompunerea rapidă a cartaminei în soluții apoase face dificilă evaluarea extracției acesteia din celuloză direct prin absorbția la 520 nm. Spectrele UV ale extractelor arată prezența formelor descompuse la valori ale pH-lui 8,5, manifestând deplasarea hipsocromică spre lungimi de undă mai mici (figura 3.17) și nedescompuse la pH 5 (figura 3.17).

Prezența unui vârf de absorbție a produsului de degradare a cartaminei la 404 nm face posibilă utilizarea unui punct isobestic determinat experimental la 462 nm și calcularea cantității totale de cartamină, extrase din CCC. De asemenea, trebuie luată în considerație absorbția suplimentară, cauzată de celuloză, luând în considerare absorbția la 600 nm, unde fie cartamina, fie produsul neidentificat de degradare al cartaminei, nu absoarbe lumina. Stabilitatea culorii

complexului cartamina-celuloză în intervalul de temperatură de la 60°C la 70°C prezintă cel mai mare interes din punctul de vedere al utilizării ulterioare a acestuia în alimente, în special în produsele lactate, astfel că pasteurizarea acestora se realizează în regimuri de temperatură similare.

Probele CCC cu masa 0,1 grame au fost tratate cu soluții în volum de 25 mL având pH de la 3,9 până la 8,5 și temperaturi de la 50 până la 70°C (tabelul 3.3). Extractele obținute au fost imediat supuse spectrofotometrării fără a le dilua. Stabilitatea a fost calculată cu ajutorul formulelor 3.8, 3.9:

$$E_{\text{crt}} = \frac{(A_{462} - A_{600}) \cdot V \cdot M_{\text{crt}}}{\varepsilon_{462} \cdot m_{\text{CCC}} \cdot \omega_{\text{crt/CCC}}} \cdot 100\%, \quad (3.5)$$

unde:  $A_{462}$  – absorbția optică a extractului în punctul izobestic;

$A_{600}$  – absorbția extractului la 600 nm, datorită prezenței celulozei;

$V$  – volumul extractului, L;

$M_{\text{crt}}$  – masa molară a cartaminei,  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;

$E_{462}$  – extincția molară în punctul izobestic la 462 nm,  $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

$$S_{\text{CCC}} = 100 - E_{\text{crt}}, \quad (3.6)$$

**Tabelul 3.3. Stabilitatea complexului cartamina-celuloză,  $S_{\text{CCC}}$ , %, în rezultatul simulărilor tratamentelor tehnologice**

Temperatura, °C	Durata tratamentului termic, $\tau$ , h	Stabilitatea, $S_{\text{CCC}}$ , %		
		3,9	5,0	8,5
<b>Valoarea pH-lui</b>		<b>3,9</b>	<b>5,0</b>	<b>8,5</b>
50	0,25	96,07 ± 0,47	93,82 ± 0,73	58,6 ± 4,8
	0,50	94,57 ± 0,64	92,13 ± 0,93	46,6 ± 6,3
	0,75	94,00 ± 0,70	89,9 ± 1,2	42,3 ± 6,8
<b>Valoarea pH-lui</b>		<b>4,0</b>	<b>5,0</b>	<b>6,0</b>
60	0,25	94,57 ± 0,64	91,76 ± 0,97	84,3 ± 1,9
	0,50	93,44 ± 0,77	90,82 ± 1,1	82,0 ± 2,1
	0,75	89,3 ± 1,3	79,0 ± 2,5	88,8 ± 1,3
70	0,25	93,82 ± 0,73	89,7 ± 1,3	77,0 ± 2,7
	0,50	92,69 ± 0,86	88,9 ± 1,3	-
	0,75	92,13 ± 0,93	87,8 ± 1,5	72,8 ± 3,2

Din datele prezentate în tabelul 3.3, rezultă că CCC este destul de stabil, adică,  $S_{\text{CCC}}$  este mai mare de 90%, la valori ale pH-lui de 3,9 – și 5,0 și la temperaturi de 50-60°C în interval de 30 de minute. Extracția în condiții statice a cartaminei din faza de celuloză în soluție este foarte

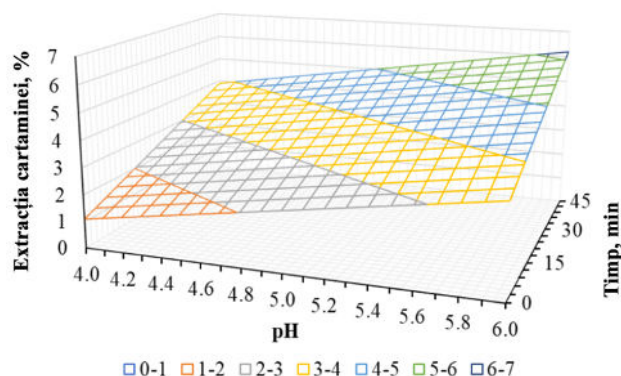
exprimată la pH egal cu 8,5, atingând o valoare joasă a stabilității de cca 50% în 15 minute chiar la temperatura de 50°C.

Analiza de regresie a datelor obținute într-o aproximație liniară permite estimarea influenței valorii pH-lui și a duratei tratamentului termic asupra gradului de extracție  $E_{\text{crt}}$  (ec. 3.5, 3.6) a cartaminei din faza solidă a complexului cartamina-celuloză și, în consecință, a pierderilor ireversibile ale acestuia în faza apoasă. S-au obținut ecuații liniare pentru dependența gradului de extracție  $E_{\text{crt}}$  a cartaminei din complex,  $E$ , %, în funcție de timp,  $\tau$  și pH:

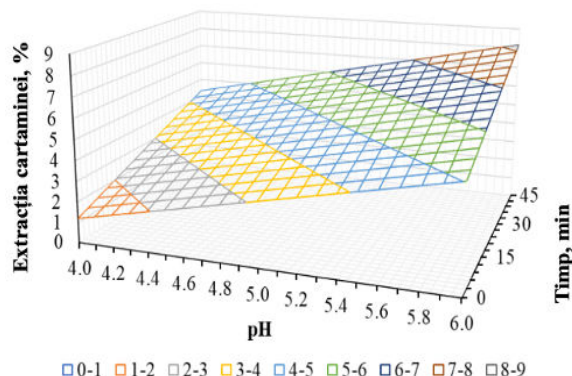
$$E_{60^{\circ}\text{C}} = -3,51 + 0,062\tau + 1,15\text{pH}, \quad (3.7)$$

$$E_{60^{\circ}\text{C}} = -6,47 + 0,070\tau + 1,92\text{pH}, \quad (3.8)$$

Trebuie de remarcat faptul, că ecuațiile 3.7, 3.8 și suprafețele de răspuns corespunzătoare (figurile 3.18, 3.19) sunt aplicabile anume în intervalul al pH-lui de la 4 până la 6. Aceste valori ale pH – lui sunt caracteristice pentru cea mai largă gamă a produselor alimentare [137].



**Fig. 3.18. Extracția cartaminei din complexul cartamina-celuloză: suprafață de răspuns la 60 °C**



**Fig. 3.19. Extracția cartaminei din celuloză: suprafață de răspuns la 70 °C**

Din figura 3.18 urmează, că gradul de extracție a cartaminei din faza celulozei nu depășește 5% la tratarea termică la temperatura de 60°C și la pH 5,0, timp de 27 de minute. În același timp, la temperatura de 70 °C în 15 minute, la pH egal cu 5,4, are loc pierderea a 5% din cartamină (figura 3.19). La valori mai mari ale pH-lui și a temperaturii planul replicii depășește valoarea de 5%.

Astfel, la utilizarea CCC în calitate de colorant alimentar, pH – ul produsului alimentar nu trebuie să fie mai mare decât 5,0, iar tratamentul termic la temperaturi de 60-70°C trebuie să dureze nu mai mult de 30 de minute.

### 3.3.3. Parametrii cinetici ai complexului cartamina-celuloză

Pentru verificarea ipotezei, că cartamina în complex cu celuloza devine stabilă și nu se descompune până la calcone galbene în sisteme alimentare, prezintă interes determinarea valorilor constantelor de viteză a procesului de descompunere a cartaminei în faza celulozei.

Ca și în cazul cu determinarea gradului de descompunere a cartaminei în soluții în stare liberă (fără a fi complexată cu celuloză), în cazul complexului este valabilă ipoteza, că procesul de descompunere a cartaminei în faza celulozei are loc după mecanismul reacției de ordinul întâi.

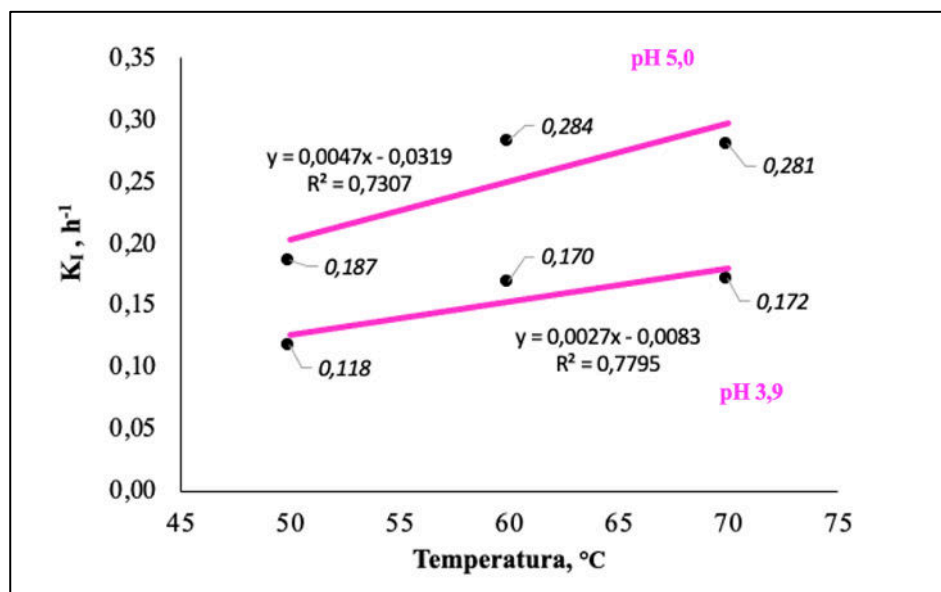
Valorile constantelor de viteză au fost calculate pentru probele complexului cartamină – celuloză, care au fost supuse tratărilor la diferite temperaturi și valori ale pH-lui (tabelul 3.4).

**Tabelul 3.4. Constante de viteză de descompunere a cartaminei din CCC**

Valoarea pH-lui	Temperatura tratamentului termic, °C	Durata tratamentului termic, $\tau$ , h	Stabilitatea complexului, $S_{CCC}$ , %	Constanta de viteză, $k_t$ , $h^{-1}$
3,9	50	0,25	96,1	$0,160 \pm 0,013$
		0,5	94,5	$0,112 \pm 0,009$
		0,75	94,0	$0,083 \pm 0,007$
	60	0,25	94,6	$0,223 \pm 0,017$
		0,5	93,4	$0,136 \pm 0,011$
		0,75	89,3	$0,151 \pm 0,012$
	70	0,5	92,7	$0,152 \pm 0,012$
		0,75	92,1	$0,110 \pm 0,009$
		0,25	93,8	$0,255 \pm 0,020$
5,0	50	0,25	93,8	$0,255 \pm 0,020$
		0,5	92,1	$0,164 \pm 0,013$
		0,75	89,9	$0,142 \pm 0,011$
	60	0,25	91,7	$0,344 \pm 0,027$
		0,5	90,8	$0,192 \pm 0,015$
		0,75	79,0	$0,314 \pm 0,024$
	70	0,25	89,7	$0,435 \pm 0,034$
		0,5	88,9	$0,235 \pm 0,018$
		0,75	87,8	$0,173 \pm 0,014$

Constantele de viteză de descompunere a complexului manifestă un trend liniar, însă, valorile coeficienților de credibilitate sunt joase:  $R^2$  egal cu 0,7795 pentru pH egal cu 4 și scade până la 0,7307 la pH egal cu 5. Se observă influența mai slabă a creșterii temperaturii în intervalul 60-70°C asupra valorilor constantei de viteză (figura 3.20).





**Fig. 3.20. Variația constantelor de viteză a descompunerii cartaminei în faza celulozei la valoarea pH-ului 4,0 și 5,0 în funcție de temperatură**

Constantele de viteză la diferite temperaturi permit calcularea energiei de activare,  $E_A$ , a procesului de descompunere. Valoarea  $E_A$  a procesului de descompunere a cartaminei din complexul cartamina-celuloză, care a fost supus tratării termice la temperaturi de la 50 până la 70 $^{\circ}C$  și valoare a pH -lui de 3,9 se determină în baza ecuației 3.3 și constituie 17,31 kJ:

$$E_A = \frac{8,314 \cdot 323 \cdot 343}{20} \ln \frac{0,17209}{0,11818} = 17,31 \text{ kJ}$$

Valoarea  $E_A$  a procesului de descompunere a cartaminei din complexul cartamina-celuloză, la tratarea termică la temperaturi de la 50 până la 70 $^{\circ}C$  și la pH egal cu 5,0 constituie:

$$E_A = \frac{8,314 \cdot 323 \cdot 343}{20} \ln \frac{0,2812}{0,11818} = 18,78 \text{ kJ}$$

Valorile joase ale energiei de activare mai mici de 30 kJ corespund cu procesele, cinetica cărora este influențată puternic de fenomene la interfața îndeosebi celor de difuziune [132]. Așadar, energiile de activare experimentale, a procesului de descompunere a complexului cartamina – celuloză, egale cu 17,31 și 18,78kJ la pH 3,9 și 5,0, confirmă, că procesul de descompunere a cartaminei din CCC are loc doar la interfața celuloză-soluție, adică în momentul, când începe difuziunea cartaminei în soluție. În faza solidă a complexului cartamina este stabilă, fapt, confirmat prin valorile foarte mici ale constantelor vitezelor  $k_1$  (tabelul 3.4).

### 3.3.4. Profilurile cromatice ale diferitor forme de cartamină

Sistemele alimentare (cu excepția celor sub formă de pulbere) conțin apă liberă care poate participa în procese de hidratare și hidroliză. Din această cauză prezintă interes studierea comparativă a culorii cartaminei în soluție și a complexului cartamina-celuloză în stare îmbibată.

Probele de CCC în stare îmbibată au fost obținute prin introducerea mostrelor de pulbere a complexului uscat a câte 0,1 grame în volume a câte 25 mL de soluții cu pH-ul respectiv. Ajustarea valorii pH-lui în intervalul de la 1 până la 2 a fost efectuată prin adăugarea soluției HCl 1 mol/L, iar în intervalul de la 3 până la 10 cu acid citric și carbonat de sodiu. Probele au fost agitate timp de 15 minute, clătite cu aceeași soluție-model și filtrate. Probele îmbibate au fost imediat supuse analizei RGB (tabelul 3.5).

**Tabelul 3.5. Valorile medii R, G, B și aspectul vizual al soluțiilor de cartamină și a complexului cartamina-celuloză umed**

pH	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
<b>Cartamina în soluții apoase foarte diluate, <math>C_M</math> egală cu <math>10^{-4}</math> mol/L</b>										
<R>	232	233	229	234	241	240	232	230	228	224
<G>	176	165	167	161	143	133	130	137	147	176
<B>	84	102	118	123	141	141	136	139	135	128
	Oranj	Oranj-roz			Roz				Bej	
<b>Complexul umed cartamina-celuloză</b>										
<R>	144	97	86	82	89	136	132	123	135	128
<G>	90	41	20	19	21	14	6	8	7	11
<B>	139	79	59	62	65	37	31	29	36	39
	Purpuriu					Magenta				

Studiul comparativ al stabilității și profilului RGB, a demonstrat, că cartamina se comportă diferit în soluție și în faza celulozei microcristaline la aceleași valori ale pH – lui. Astfel, la valori ale pH – lui mai mari de 6, cartamina absorbită pe celuloză capătă culoarea violetă, în același timp soluțiile cartaminei au diferite nuanțe portocalii la același pH, *ceteris paribus*.

Vizual, soluțiile apoase ale cartaminei au patru nuanțe de culoare: portocaliu, portocaliu – roz, roz și bej. Imaginele foto au fost încărcate în aplicația ImageColorPicker și prelucrate online conform protocolului prezentat în pct. 2.2, determinând valorile medii ale componentelor de culoare (tabelul 3.5). Datele digitalizării culorii arată, că valoarea componentei verde (G, green) scade semnificativ în intervalul pH – lui de la 3 până la 6, împreună cu creșterea valorilor adimensionale ale componentelor roșu (R, red) și albastru (B, blue). Astfel, profilurile RGB ale soluțiilor de cartamină corelează bine cu spectrele lor de absorbție în regiunea vizibilă (figura 3.7).

În intervalul pH – lui de la 1 până la 5, probele proaspăt filtrate ale complexului în stare umedă au o culoare magenta. La pH de la 6 până la 9, CCC umed capătă culoarea purpurie, care este total absentă în gama culorilor soluțiilor de cartamină. Acest fenomen se explică prin influența semnificativă a celulozei asupra stării grupurilor cromofore și asupra structurii moleculei de cartamină în ansamblu. Tranziția lină a culorii cartaminei de la roșu la portocaliu în intervalul de pH de la 6 la 10 în soluții apoase ar putea fi explicată prin influența complexă a tautomerismului ceto – enolic (figura 3.9), dar și de conversia fenolului în fenolați, care la rândul său, suferă tautomerism fenol-chinonic [138]. Datorită grupărilor de p-hidroxifenil, atașate la pozițiile 9 și 9', care pot fi considerate analogi ai moleculei de p-crezol, am emis ipoteza unei corelații între pH-ul teoretic (rezultat din transformările p-cresolului) și cel experimental corespunzător tranziției culorii, a cartaminei. Grupa hidroxi- a para-crezolului este analogică cu grupările 13 – hidroxi ale cartaminei.

Conform teoriei indicatorilor, intervalul de tranziție de culoare, ITC, în funcție de pH poate fi estimat prin ecuația:

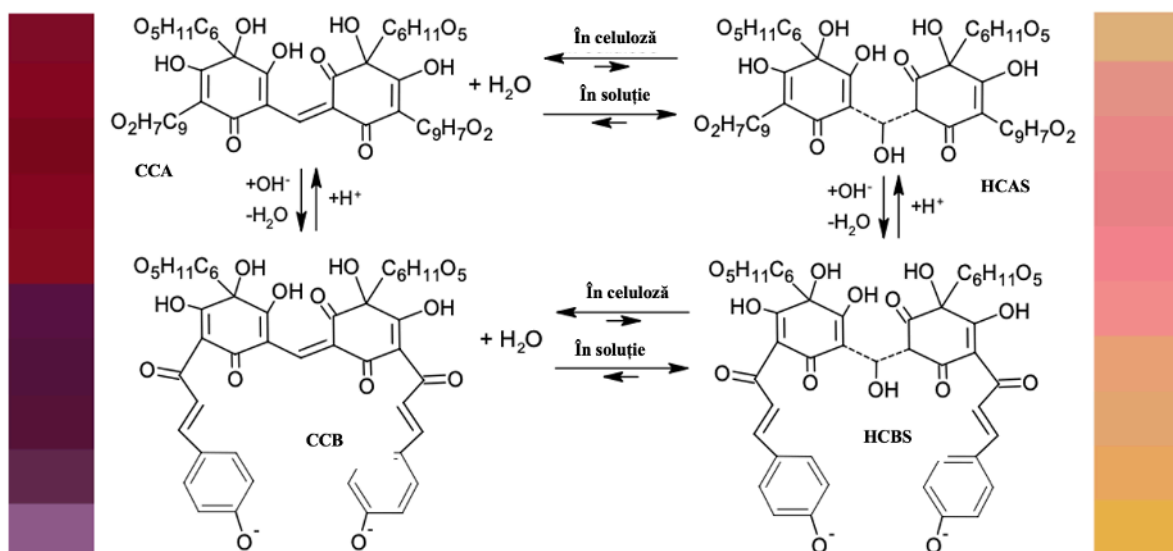
$$pH_{ITC} \in (pK_a - 1, pK_a + 1), \quad (3.9)$$

unde:  $pH_{ICT}$  – intervalul de trecere a culorii, exprimat în unități de pH;

$pK_a$  – indice de aciditate a indicatorului,  $pK_a = -\lg K_a$

Conform datelor din literatură, pentru para-crezol,  $pK_a = 10,2$ , [139] iar  $pH_{ITC}$  variază între valori ale pH – lui de 9,2 și 11,2. Acest ITC corelează cu schimbarea experimentală a culorii soluției de cartamină în portocaliu la pH egal cu 10 și cu decolorarea sa în faza de celuloză (tabelul 3.5).

În figura 3.21, legăturile 1-16 și 1'-16' din HCAS și HCBS sunt arătate prin linia punctată: în jurul acestor legături este posibilă rotația liberă. Rotația restricționată sau liberă și, ca urmare, diferite echilibre tautomerice oferă o colorare diferită a cartaminei în fază celulozei și în afară ei, fiind un exemplu de dicroism celular. Aceasta corelează foarte bine cu rezultatele de stabilitate diferită a cartaminei și pe celuloza umedă. Astfel, în faza de celuloză, molecula de cartamină este stabilizată în formă anhidră și nerotabilă, celuloza “protejând” culoarea roșie. Extracția cartaminei în faza apoasă duce la o deplasare a echilibrului către formarea de cartamină hidratată rotativă ( $M = 928$  g/mol) suferind o descompunere rapidă.

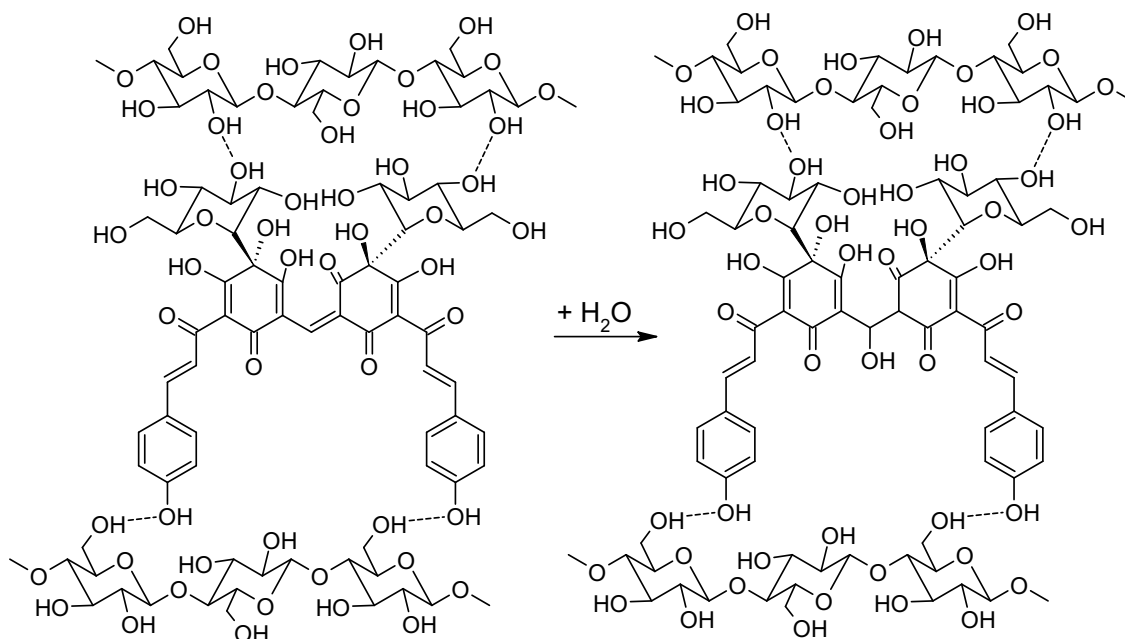


Notă: CCA – complexul cartamina – celuloză în mediu acid; CCB – complexul cartamina-celuloză în mediu bazic; HCAS – cartamina hidratată în soluție acidă; HCBS – cartamina hidratată în soluție bazică

**Fig. 3.21. Stabilitatea cartaminei în complexe și în soluții**

### 3.3.5. Mecanismul de stabilizare a cartaminei în faza celulozei

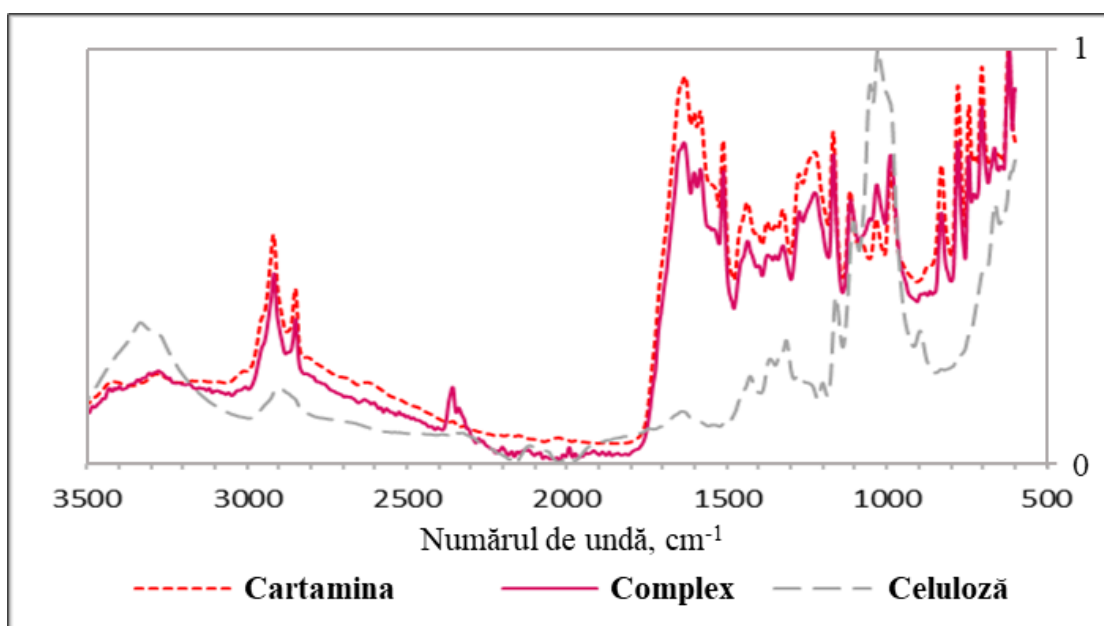
Spre deosebire de cartamina anhidră (910 g/mol) [140], structura moleculei de cartamină hidratată (928 g/mol) [140] asigură posibilități de rotație liberă a grupărilor chinocalcone în mediu apos. Stabilitatea înaltă a CCC a permis să presupunem, că complexarea cartaminei pe celuloză împiedică descompunerea hidrocartaminei (figura 3.22).



**Fig. 3.22. Blocarea rotirii hidrocartaminei la complexare cu celuloză**

Ipoteza despre efectul puternic al celulozei asupra stării cromoforilor cartaminei de asemenea găsește confirmări prin analiza spectrelor FTIR-ATR (figura 3.23). În spectrul FTIR-ATR al CCC, apar benzile noi la  $2340\text{ cm}^{-1}$  și  $2360\text{ cm}^{-1}$ , care nu se observă nici în spectrele de celuloză, nici în spectrele de cartamină pură în formă de pulbere. Deși în momentul de față, aceste două benzi neobișnuite nu au fost legate de noi de niciun grup funcțional specific, ele indică o interacțiune puternică între celuloză și cartamină și de aceea pot fi interpretate ca argument în favoarea formării complexului cartamina – celuloză (CCC).

În afară de benzi de absorbție la  $2340$  și  $2360\text{ cm}^{-1}$ , în spectrele FTIR se observă efecte informative în regiunea frecvențelor, caracteristice grupelor -OH. Spectrul celulozei conține o bandă largă la  $3330\text{ cm}^{-1}$ , atribuită legăturilor de hidrogen ale celulozei. În același timp, spectrul FTIR al CCC în această regiune este foarte asemănător cu spectrul cartaminei pure. Acest efect se datorează micșorării ponderii legăturilor de hidrogen celuloză-celuloză datorită fixării cartaminei pe macromolecule de celuloză cu formarea legăturilor colorant-polimer. Cu alte cuvinte, cartamina rearanjează legăturile de hidrogen intermoleculare ale celulozei pe sine însăși.



**Fig. 3.23. Spectrele FTIR – ATR ale pulberilor uscate normalizate**

Astfel, analiza datelor RGB și a spectrelor FTIR-ATR au demonstrat, că molecula de cartamină este fixată rigid pe celuloză și, prin urmare, își pierde capacitatea de rotație internă liberă în cazul hidratării, ceea ce îi afectează proprietățile cromoforului. „Înghețarea” rotației libere a moleculei de hidrocartamină, respectiv, scăderea posibilităților de modificare a structurii cromoforului, ar trebui să conducă la modificările raportului RGB a luminii absorbite și reflectate,

precum și la dispariția semitonurilor. Acest lucru se observă întocmai la analiza digitală a culorii mostrelor CCC, prelucrate cu soluții-model la diferite valori ale pH-ului (tabelul 3.5).

Comportamentul „rezervat” al profilului RGB al CCC îmbibat în comparație cu cartamină în soluție, corelează cu datele, raportate de alți cercetători, privind faptul, că soluțiile de glucide asigură o creștere semnificativă a stabilității cartaminei [141].

Rolul stabilizator al zaharurilor poate fi explicat datorită influenței lor importante asupra scăderii activității apei în sistem [109]. Activitatea apei,  $a_w$ , în probele de celuloză, cartamină și CCC, aflate 24 de ore în aceleași condiții de temperatură de 20 – 22°C au următoarele valori:  $a_w$  pentru proba de celuloză constituie  $0,522 \pm 0,002$ ,  $a_w$  pentru proba de cartamină constituie  $0,503 \pm 0,002$ ,  $a_w$  probei complexului CCC constituie  $0,527 \pm 0,002$  [95]. Relația  $a_w(\text{CCC}) > a_w(\text{celuloză}) > a_w(\text{cartamina})$  confirmă rearanjarea legăturilor de hidrogen cu formarea preponderentă a unui complex între celuloză și cartamină.

### 3.4. Influența temperaturii asupra stabilității complexului cartamina – celuloză sub formă de pulbere

În vederea asigurării inocuității microbiene a produselor alimentare, se recomandă introducerea coloranților alimentari înainte de tratarea termică a alimentelor sau sterilizarea coloranților alimentari în cazul introducerii lor în fluxul tehnologic după tratarea termică a produsului. Stabilitatea colorantului roșu CCC în formă de pulbere la diferite regimuri de tratare termică a fost determinată prin metoda izocratică HPLC [80] (tabelul 3.6).

Mostrele de CCC a câte 0,1 grame au fost plasate în fiole din polipropilenă și supuse termostatării în termostat cu precizia de reglare a temperaturii  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . Apoi, probele de CCC tratate termic au fost preparate în conformitate cu metodologia de analiza HPLC.

**Tabelul 3.6. Influența temperaturii și timpului asupra raportului izomerilor cartaminei în complexul cartamina – celuloză**

Denumirea izomerului	Temperatura, °C	Durata tratării termice, min	Lungimea de undă, $\lambda$ , nm	Timpul de ieșire, Rt, min	Aria picului	Conținutul izomerului, %
1	2	3	4	5	6	7
Izocartamina	20	0	515	5,909	47395	1,895
Cartamina			519	8,407	2453185	98,105
Izocartamina	70	15	514	5,909	42803	1,784
Cartamina			519	8,409	2356287	98,216
Izocartamina	70	45	520	5,904	48148	1,888
Cartamina			519	8,4	2501651	98,112
Izocartamina	85	10	518	5,905	42719	1,746
Cartamina			520	8,404	2403567	98,254

1	2	3	4	5	6	7
Izocartamina	85	30	<b>517</b>	5,91	49775	2,028
Cartamina			520	8,405	2405042	97,972
Izocartamina	100	5	<b>520</b>	5,91	39480	1,642
Cartamina			519	8,407	2365001	98,358
Izocartamina	100	15	<b>516</b>	5,91	47778	1,948
Cartamina			519	8,408	2404771	98,052

Rezultatele cercetărilor au demonstrat, că degradarea cartaminei din componența CCC sub influența diferitor temperaturi este nesemnificativă. Astfel, proba netratată termic se caracterizează cu raportul cartamaina/izocartamina 98,1/1,9, iar proba tratată la 100°C timp de 15 minute se caracterizează prin raportul cartamina/izocartamina prin același raport. Totodată, la compararea ariilor se observă diferența doar de două 2% între aceste probe, ceea ce nu depășește valoarea admisibilă a experimentului.

### 3.5. Influența radiațiilor ultraviolete asupra stabilității coloranților din petale de șofrănel

Un factor important în asigurarea stabilității produsului alimentar, în principal stabilității culorii, în timpul depozitării este ambalajul utilizat în condiționarea acestora.

Pentru studiul stabilității coloranților sub formă de pulbere la acțiunea radiațiilor UV-Vis în cadrul tezei a fost elaborat și montat un stand experimental pentru simularea acțiunii îndelungate a razelor UV asupra probelor.

Esența metodei constă în expunerea probelor uscate a colorantului YFDS și CCC la radiații ultraviolete intense, furnizate de lămpile UV de puterea nominală 30Wt. Puterea experimentală de iluminare a probelor de coloranți a alcătuit  $100 \pm 2$  lx (măsurat cu ajutorul aplicației „Light Meter”). Iradierea a fost realizată sumar timp de patru ore.

În calitate de martori s-au utilizat probele coloranților de YFDS și CCC sub formă de pulbere, care nu au fost supuse acțiunilor radiațiilor ultraviolete.

Pentru prepararea mostrelor colorantului YFDS, 0,1 grame de colorant în stare solidă s-a amestecat cu 25 mL apă distilată, s-a agitat timp de 5 minute. Probele s-au filtrat prin membrană PTFE și s-au studiat prin metoda HPLC-1.

Rezultatele, care caracterizează stabilitatea calconelor galbeni, sunt prezentate în tabelul 3.7.

**Tabelul 3.7. Influența radiațiilor ultraviolete asupra colorantului galben, YFDS**

Proba analizată	Denumirea pigmentului identificat	Lungimea de undă, $\lambda$ , nm	Timpul de ieșire, Rt, min	Aria picului	Conținutul pigmentului, %
YFDS	HSYA	403	18,248	623985	35,342
	Neidentificat	409	18,83	104648	5,927
	Precartamin	411	19,98	575297	32,584
	AHSYB	411	21,999	461657	26,147
YFDS-UV	HSYA	403	18,238	648992	36,557
	Neidentificat	409	18,825	97142	5,472
	Precartamin	409	19,973	546886	30,806
	AHSYB	410	21,994	482250	27,165

Notă: YFDS – colorantul galben; YFDS-UV – colorantul galben iradiat cu UV.

Analizând ariile picurilor cromatografice a calconelor galbeni (tabelul 3.7), a fost demonstrat, că colorantul galben YFDS în stare solidă nu suferă schimbări semnificative sub acțiunea radiațiilor ultraviolete. După tratarea cu raze ultraviolete a probelor de YFDS toți compușii de natură calconă au avut aceleași valori ale timpului de retenție, ceea ce confirmă, că structura calconelor în componența colorantului solid rămâne stabilă la iradierea cu UV. Valoarea concentrației acestor calcone, după tratare cu UV a rămas constantă, ca și în proba-martor (care nu a fost iradiată cu razele UV). Aceste rezultate denotă, că colorantul galben rămâne stabil și poate fi păstrat la lumină fără să sufere degradări semnificative de structură.

Probele cu masa 0,1 grame de CCC și CCC-UV au fost introduse în 5 mL soluție de carbonat de sodiu,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , de 1%. Probele au fost agitate intens timp de 5 minute și filtrate prin filtru direct în fiolă pentru injecții cromatografice.

Extractul obținut conține cartamina și izocartamina în forma bazică ne stabilă. Totodată, nu este nevoie să-l aducem la pH-ul egal cu 4,5, deoarece sistemul de eluție conține acid foarte puternic, trifluoroacetic, și adăugarea acidului citric în soluție injectabilă nu este categoric necesară, dacă cromatografierea are loc imediat după prepararea probei. Volumul injecției constituie 10  $\mu\text{L}$ , iar debitul eluantului cu caracter acid este de 0,5 mL/minut, 500  $\mu\text{L}$ , adică, de 50 de ori mai mare. În cazul în care extractele de cartamină nu au fost injectate deodată după filtrare, în acestea s-au adăugat cristalele de acid citric, pentru a preveni descompunerea formei bazice extrem de instabilă. Ulterior probele obținute au fost studiate prin metoda HPLC-2 (tabelul 3.8).



**Tabelul 3.8. Influența radiațiilor ultraviolete asupra complexului cartamina – celuloză**

Proba analizată	Denumirea izomerului identificat	Lungimea de undă, $\lambda$ , nm	Timpul de ieșire, Rt, min	Aria picului	Conținutul izomerului, %
CCC	Izocartamina	513	6,128	8894	2,659
	Cartamina	519	8,835	325578	97,341
CCC-UV	Izocartamina	522	6,13	15068	5,203
	Cartamina	520	8,836	274557	94,797

Notă: CCC – complexul cartamina-celuloză; CCC-UV – complexul cartamina – celuloză iradiat

Analizând influența radiațiilor ultraviolete asupra complexului cartamina – celuloză (tabelul 3.8) s-a observat o legitate similară ca și în cazul probelor de colorant galben YFDS. Ariile picurilor de cartamină și izocartamină după expunere la UV, nu diferă semnificativ de valorile ariilor picurilor de cartamină și izocartamină, obținute înainte de a fi expuse razelor UV. Acest fapt, încă odată confirmă, că complexarea cartaminei pe celuloză blochează rotirea grupărilor funcționale ale cromoforului și nu permite rearanjarea structurii moleculei de cartamină. Rezultatul experimentului cu iradierea UV, confirmă, că complexul cartamina-celuloză este mult mai stabil în faza solidă (atât uscată cât și umedă) față de cartamina pură. Din aceasta cauză, CCC și YFDS pot fi supuși diferitor procese tehnologice, inclusiv celor cu expunerea la lumină, fără distrugerea structurii cromoforului.

### Concluzii la capitolul 3

S-a stabilit, că petalele de șofrănel în stare matură prezintă o sursă bogată de pigmenți calconici de culoare galbenă (hidroxisafflor galben A, anhidrosafflor galben B, precartamina) și culoare roșie (cartamina și izocartamina).

A fost elaborată metoda de separare a colorantului roșu de colorant galben. Gradul înalt de separare a pigmentilor se confirmă prin prezența maximumilor de adsorbție la 404 nm pentru colorant galben și 520 nm pentru colorant roșu în spectrele UV-Vis ale soluțiilor.

Au fost aprobate diferite metode HPLC pentru identificarea pigmentilor: metoda eluării cu gradient pentru pigmentul galben și metoda izocratică pentru pigmentul roșu. Calconele galbene (HSYA, AHSYB și precartamina) au timpuri de retenție diferite (21,1, 22,3, 24,4). Formele izomere ale pigmentului roșu se separă bine, având  $R_T$  egal cu 5,8 pentru cartamina și 3,6 pentru izocartamină, ce permite identificarea lor cantitativă.

S-a determinat, că colorantul galben este stabil până la 120°C și este foarte rezistent la radiații UV. Colorantul roșu se descompune în soluții la temperatura de până la 20°C. Valoarea constantei de viteză de descompunere,  $k_1$  la 70°C constituie 0,235 h<sup>-1</sup>.

A fost explicată cauza stabilității calconelor roșii (cartaminei și izocartaminei) immobilizate pe celuloză, care constă în împiedicarea rotirii moleculei de hidrocartamină. Formarea complexului cartamina-celuloză a fost confirmată prin metoda spectroscopiei FTIR. Complexul conține benzi noi la 2340 și 2360  $\text{cm}^{-1}$ , totodată, în complex dispar benzile de absorbție atribuite legăturilor de hidrogen ale celulozei la 3370  $\text{cm}^{-1}$ . Constanta vitezei de descompunere a CCC constituie 417  $\text{h}^{-1}$  la 70°C.

Au fost analizate schimbările culorii complexului cartamina-celuloză în medii lichide, la diferite valori ale pH. S-a constatat, că valorile componente roșii a profilului RGB sunt constante în medii acide la pH de la 3,0 până la 6,0. Variația profilului RGB a complexului față de profilul RGB a soluțiilor de cartamină confirmă lipsa formei hidratate de cartamină în faza celulozei.

Au fost determinate valorile activității apei a colorantului roșu (CCC), care este egală cu  $0,527 \pm 0,002$  și a colorantului galben, care constituie  $0,342 \pm 0,002$ . Activitatea joasă a apei nu permite alterarea microbiană a acestor coloranți.

## 4. TEHNOLOGIA DE OBTINERE ȘI UTILIZARE A COLORANȚILOR DIN PETALE DE ȘOFRĂNEL (*Carthamus tinctorius* L.)

### 4.1. Extracția pigmentilor din petale de șofrănel

Metodologia de extracție a pigmentilor din petale de șofrănel în condiții de laborator a fost prezentată în pct. 2.3.1-2.3.5. În general, rezultatele experimentale ale procesului de extracție a pigmentilor din petale de șofrănel, permit aprecierea influenței parametrilor procesului tehnologic asupra randamentului de extracție a pigmentilor în vederea elaborării tehnologiei de obținere a coloranților alimentari din petale de șofrănel.

Studiile teoretice și experimentale au fost axate pe elaborarea unui model matematic a procesului de difuziune a pigmentilor din interiorul petalelor de șofrănel spre suprafața lor și stabilirea mecanismului și parametrilor procesului de extracție a pigmentilor.

În rezultatele cercetărilor prealabile, prezentate în capitolul 3, s-au stabilit următoarele condiții fizico-chimice ale procesului de extracție a pigmentilor, bazându-se pe proprietățile specifice ale structurii și compoziției chimice a petalelor:

- extracția de tip solid – lichid a pigmentilor are loc într-un sistem format din petale (faza solidă) și din apă (faza lichidă), raportul petale : apa fiind cuprins în intervalul 1:2 și 1:10;
- extracția pigmentilor galben și roșu din petale s-a realizat în mediu lichid cu valoarea pH-lui 7,5 – 8,5;
- temperatura mediului de extracție  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ;
- separarea petalelor de la extractul de pigmenți s-a realizat în mod fizico-mecanic, prin decantarea extractului și presarea reziduului de petale.

Inițierea procesului de extracție a pigmentilor din petale are loc prin formarea amestecului petalelor cu apă dedurizată în raport de 1:10. Ajustarea valorii pH-lui extractului la 7,0 – 8,0 s-a realizat prin adăugarea soluției de carbonat de sodiu. Primul ciclu a procesului de extracție durează  $15 \pm 1$  minute cu agitare continuă, la temperatura  $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Peste 15 minute de extracție culoarea soluției devine constantă, ceea ce denotă faptul, că concentrațiile pigmentilor în faza lichidă și în petale ating starea de echilibru (figura 4.1).

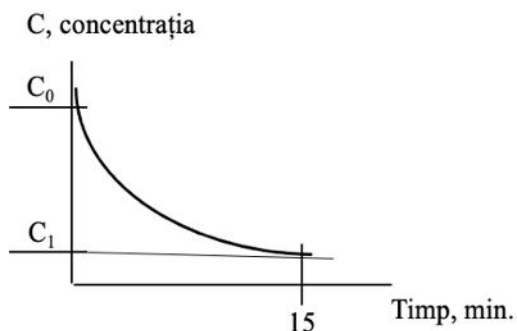
Totodată, după primul ciclu, petalele încă mai rămân colorate, datorită faptului, că concentrația pigmentilor în petale rămâne destul de mare. În continuare faza lichidă a extractului de pigmenți a fost separată de petale prin procesul de presare. Reziduu solid, obținut în urma presării nu a fost decolorat.

Ciclul II de extracție. Reziduu solid din petalele presate, obținut după ciclul I, se introduce în extractor în raport 1:2 împreună cu soluția de carbonat de sodiu cu pH 7,0 – 8,0. Extracția pigmentilor se repetă prin agitare continuă la temperatura  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , timp de  $15 \pm 1$  minute până la stabilirea culorii constante a extractului. După ciclul II de extracție, petalele, ca și după ciclul I, de asemenea rămân puternic colorate.

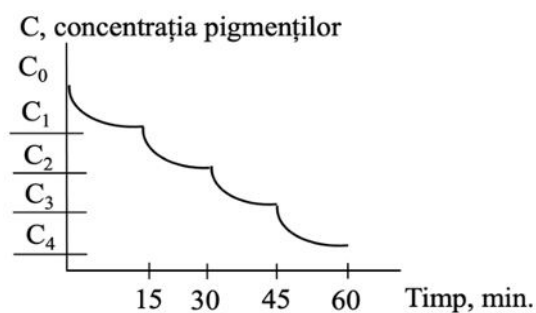
Ciclul III de extracție. Petalele presate obținute la etapa II, se supun încă unui ciclu de extracție cu soluție de carbonat de sodiu cu pH de la 7 până la 8 în raportul petale : soluție, (1:2), la temperatura  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , timp de  $15 \pm 1$  minute. După al treilea ciclu de extracție, petalele totuși rămân parțial colorate.

Ciclul IV de extracție. În condiții similare cu ciclul III, după ciclu IV de extracție, petalele devin complet decolorate, și de fapt reprezintă matrice din polizaharide.

Datorită restricțiilor de stabilitate, discutate în Capitolul III, și anume, instabilității cartaminei în soluție la temperatura camerei, care se manifestă și mai pronunțat la pH mai mare de 9, obținerea industrială a extractului de pigmenti, trebuie să fie realizată în condiții similare cu cele din laborator: temperatura mediului de extracție  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , timpul total de extracție 60-80 minute și pH-ul mediului 7,0 – 8,0. S-a constatat, că în condițiile fizice examinate, modelul matematic al tehnologiei procesului de obținere a pigmentilor din petale trebuie să se bazeze pe patru cicluri de extracție (figura 4.2).



**Fig. 4.1. Reducerea concentrației pigmentilor în petale pentru un ciclu de extracție**



**Fig. 4.2. Schema celor 4 cicluri de extracție a pigmentilor din petale**

Dinamica procesului de extracție a pigmentilor în ansamblu prezintă un proces consecutiv, care include cele patru cicluri de extracție. În continuare, se prezintă descrierea matematică a dinamicii reducerii concentrației pigmentilor în petale în procesul de extracție:

Ciclul I	$M_0C_0 + \Delta V$ faza lichidă	→	$M_1C_1 + \Delta V_1C_1$ extract de pigmenți separat după Ciclul I
Ciclul II	$M_1C_1 + \Delta V$ faza lichidă	→	$M_2C_2 + \Delta V_2C_2$ extract de pigmenți separat după Ciclul II;
Ciclul III	$M_2C_2 + \Delta V$ faza lichidă	→	$M_3C_3 + \Delta V_3C_3$ extract de pigmenți separat după Ciclul III;
Ciclul IV	$M_3C_3 + \Delta V$ faza lichidă	→	$M_4 + \Delta V_4C_4$ extract de pigmenți separat după Ciclul IV.

---


$$\sum \Delta V_i C_i = VC \text{ volumul total al extractului de pigmenți}$$

În acest sistem de ecuații semnificația variabilelor este următoarea:

$M_0 \rightarrow M_4$  – modificarea masei petalelor în timpul celor patru cicluri de extracție;

$C_0 \rightarrow C_4$  – modificarea concentrației pigmenților în procesul de extracție;

$\Delta V_1 \rightarrow \Delta V_4$  – volumul extractului de pigmenți obținut după fiecare ciclu;

VC – volumul total al extractului cu concentrația pigmenților C.

Calculule respective sunt prezentate în Anexa 1.

În urma analizei datelor experimentale de extracție a pigmenților din petale, s-au obținut următoarele rezultate:

1. După patru cicluri de extracție, petalele devin complet decolorate. Randamentul de extracție a pigmenților atinge 85 – 90%;

2. Procesul de extracție a pigmenților se realizează în apă la temperatura  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , valoare a pH-lui de 7,0 – 8,0 (ajustarea valorii pH-lui se realizează prin adaosul soluției de carbonat de sodiu ) și raportul petale : solvent = 1:2 – 1:10.

3. S-a constatat, că realizarea procesului de extracție în condiții relativ blânde, și anume, la temperatura  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  și mediu lichid cu pH de la 7,0 până la 8,0, permite protejarea structurii chimice a pigmenților de la degradări ireversibile a nucleului cromoforului. De asemenea, este important de subliniat, că pentru utilizarea pigmenților în calitate de coloranți alimentari este necesară stabilizarea structurii chimice native ale pigmenților, îndeosebi a coloranților roșii.

#### **4.2. Mecanismul procesului de extracție a pigmenților din petale în mediu lichid**

Bazându-se pe rezultatele încercărilor preliminare, a fost propusă ipoteza științifică a procesului de extracție a pigmenților din petale și anume: extracția pigmenților se desfășoară prin difuzia moleculelor acestor pigmenți din centrul petalelor pe suprafață și continuă prin difuzia pigmenților de pe suprafața petalelor în mediu exterior, adică, în faza lichidă a solventului.

În mod general, extracția pigmenților din petale din faza solidă, cu ajutorul soluției de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (faza lichidă), se realizează prin procesul de difuziune. Având în vedere, că extracția

pigmenților parcurge prin difuzia moleculelor din faza solidă în mediu lichid, se consideră că mecanismul procesului corespunde primei legi a lui Fick [142].

Pigmenții se deplasează din masa de petale atât prin difuzie moleculară, cât și printr-o mișcare turbulentă, ca rezultat al agitării mecanice. Doar etapa de difuziune a pigmenților, nu și mișcarea turbulentă, se exprimă prin legea lui Fick. Principiul procesului de difuziune constă în aceea, că masa substanței extrase depinde de gradientul concentrației și de coeficientul de difuziune. În mod general, ecuația diferențială a difuziei, care corespunde primei legi a lui Fick se prezintă sub forma [143]:

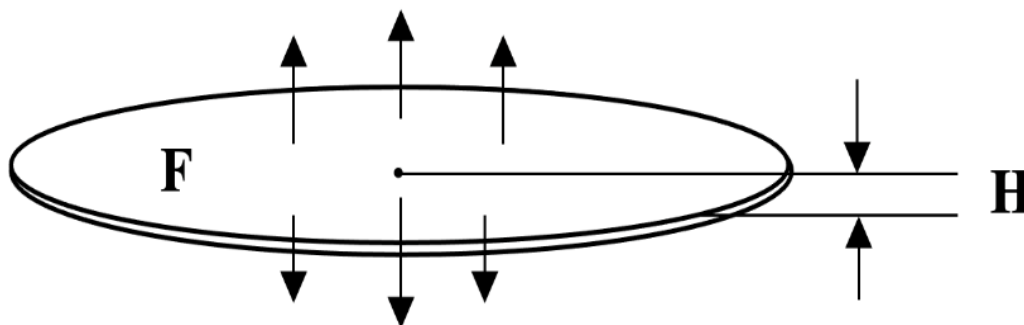
$$dm = -D \frac{dc}{dx}, \quad (4.1)$$

unde:  $dm$  – masa substanței extrase, g;

$D$  – coeficientul de difuzie,  $m^2/s$ ;

$dc/dx$  – gradientul concentrației a substanței, g/m.

Pentru analiza procesului de difuziune a pigmenților, în cadrul tezei s-a propus modelul generalizat de structură a petalelor, redus la un corp geometric ușor calculabil. Petalele au fost prezentate ca corpuri geometrice sub formă de placă. Coeficientul de formă a plăcii este  $E_f = 1,0$  [143].



**Fig. 4.3. Prezentarea petalei de șofrănel sub formă de placă**

Procesul de difuziune a pigmenților se desfășoară de pe suprafața petalelor,  $F$ , și din spațiul intern al petalei cu grosimea,  $H$ , (figura 4.3). În cazul în care obiectul examinat prezintă un cilindru, coeficientul de formă,  $E_f$ , este egal cu 2 [143]. Coeficientul de formă a sferei este egal cu 3 [143]. Coeficientul de formă a cilindrului și a sferei indică majorarea vitezei de transfer de masă sau de căldură, în comparație cu coeficientul de formă a plăcii.

Procesul de difuzie a pigmentilor din petale s-a analizat pe baza suportului matematic a primei legi a lui Fick. Conform ecuației lui Fick, difuziunea masei pigmentilor de pe suprafața petalelor în mediu lichid se exprimă în formă diferențială astfel:

$$dm = -D \frac{dc}{dF} M d\tau, \quad (4.2)$$

unde:  $dm$  – masa pigmentilor extrași, g;

$D$  – coeficientul de difuziune a pigmentilor,  $m^2/s$ ;

$dc/dF$  – gradientul concentrației pigmentilor pe suprafața petalelor,  $g/m^2$ ;

$M$  – masa de petale, g;

$d\tau$  – timpul de difuziune, min.

În procesul de extracție masa pigmentilor,  $dm$ , migrează prin difuziune din centrul petalelor pe suprafață. Masa pigmentilor deplasați,  $dm$ , se determină cu ajutorul relației care include: masa petalelor, concentrația pigmentilor, suprafața totală ale petalelor și coeficientul de transfer ale pigmentilor în timp. Ecuația este prezentată astfel:

$$dm = \beta \cdot M \cdot C \cdot F \cdot d\tau, \quad (4.3)$$

unde:  $\beta$  – coeficientul de transfer a moleculelor de pigmenți din centru petalelor pe suprafața acestora,  $m/sec$ ;

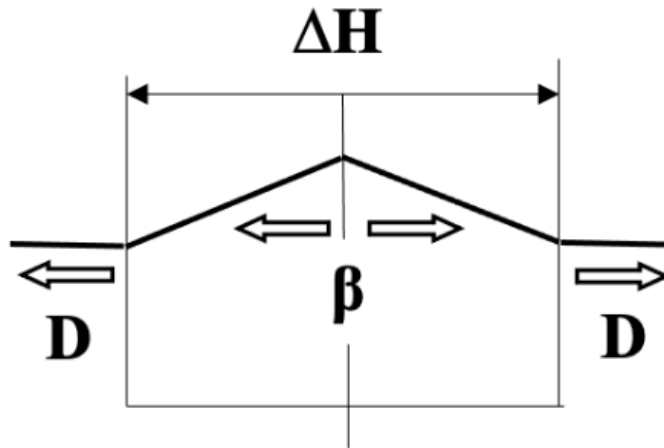
$M$  – masa petalelor, g;

$C$  – concentrația pigmentilor în petale, g;

$F$  – suprafața petalelor,  $m^2$ ;

$d\tau$  – timpul de difuziune, minute.

Totodată, există bilanțul, adică, corelația, dintre masa pigmentilor deplasați din centru petalelor pe suprafața lor și masa pigmentilor, care difundează de pe suprafața petalelor în faza lichidă. La stabilirea echilibrului masa pigmentilor deplasați prin difuziune de pe suprafața petalelor în mediu exterior în faza lichidă,  $dm$ , este egală cu masa pigmentilor, deplasați din centru pe suprafața petalelor. Aceste procese au loc conform ecuațiilor (4.2, 4.3).



**Fig. 4.4. Schema procesului de deplasare a pigmentilor din centrul petalei cu grosimea  $\Delta H$  pe suprafață și de pe suprafața ei în faza lichidă**

Procesul de deplasare a pigmentilor din centru petalei spre suprafața ei este condiționat de scăderea concentrației pigmentilor pe suprafața petalei (figura 4.4). Grosimea unei petale, determinată la microscop optic,  $\Delta H$ , constituie 0,05 – 0,08 mm. Respectiv drumul parcurs de pigmenți este de circa 0,025 – 0,04 mm.

Relația matematică a bilanțului de transfer a pigmentilor din centrul pe suprafața petalelor și de pe suprafața petalelor în mediu lichid, se prezintă astfel:

$$-D \frac{dC}{dF} M d\tau = \beta \cdot M \cdot C \cdot F \cdot d\tau, \quad (4.4)$$

$$-D \frac{dC}{dF} = \beta \cdot C \cdot F, \quad (4.5)$$

Ecuția diferențială (4.5) poate fi reformulată prin separarea variabilelor, care se referă la modificarea concentrației pigmentilor,  $C$ , prin difuziune de pe suprafața petalelor:

$$-\frac{dc}{C} = \frac{\beta}{D} F dF$$

$$\int \frac{dC}{C} = -\frac{D}{\beta} \int F dF$$

Deoarece coeficientul de difuziune,  $D$ , a pigmentilor și coeficientul de transfer de masă a pigmentilor,  $\beta$ , sunt valori constante, raportul dintre acești coeficienți, de asemenea, este constant



și caracterizează procesul de extracție a pigmentilor. În continuare, raportul constantelor  $D$  și  $\beta$  va fi exprimat prin  $k = D/\beta$ . După integrarea ecuației (4.5) se obține:

$$\ln C = -k \frac{1}{2} F^2 + \varepsilon \quad (4.6)$$

unde:  $\varepsilon$  – constanta de integrare;

$k$  – coeficientul de extracție a pigmentilor, m.

Concentrația inițială a pigmentilor în petale, până la inițierea procesului de difuziune, este egală în toate părțile petalei, iar logaritmul natural al concentrației se notează prin  $\ln C_0$ . Prin urmare, în relația (4.6) constanta de integrare reprezintă concentrația inițială a pigmentilor:  $\varepsilon = \ln C_0$ , în final, relația matematică a procesului de extracție a pigmentilor din petale suferă următoarele transformări, rezultând relația finală (4.7) [144]:

$$\ln C = -k \frac{1}{2} F^2 + \ln C_0$$

$$C = C_0 \exp \left( -k \frac{F^2}{2} \right)$$

sau

$$C = C_0 \exp (-0,5 k F^2) \quad (4.7)$$

unde :  $C$  – concentrația pigmentilor în procesul de extracție din petale, g/100g ;

$C_0$  – concentrația inițială a pigmentilor în petale, g/100g;

$k = D/\beta$  – coeficientul de extracție a pigmentilor;

$F$  – suprafața totală a petalelor, m<sup>2</sup>.

Prin urmare, ecuația (4.7) prezintă relația funcțională, care descrie variația concentrației pigmentilor în procesul de extracție din petale în funcție de concentrația inițială a pigmentilor, coeficientul de extracție a pigmentilor și suprafața totală a petalelor. În general, difuziunea pigmentilor din petale de tip solid – lichid prezintă un proces exponențial, unde valoarea suprafeței petalelor  $F^2$ , joacă un rol semnificativ.

Totodată, a fost necesar de continuat cercetările pentru aprecierea corelației dintre datele experimentale și datele calculate cu ajutorul relației matematice (4.7). În special, s-a analizat impactul valorilor numerice ale coeficienților  $D$  și  $\beta$  asupra randamentului pigmentilor din petale. În acest scop, s-au examinat posibile relații dintre randamentul pigmentilor determinat experimental și calculat prin modelările matematice.

### **4.3. Impactul coeficienților $D$ și $\beta$ asupra randamentului de extracție a pigmentilor**

După cum a fost menționat, cu o probabilitate mare mecanismul procesului de extracție a pigmentilor din petale corespunde primei lege lui Fick.

Conform acestei legi, cantitatea de pigmenți deplasați de pe suprafața petalelor în faza lichidă, este proporțională suprafeței petalelor și gradientului concentrației pigmentilor. Extracția propriu-zisă a pigmentilor este precedată de procesul de deplasare a moleculelor pigmentilor din centru petalelor pe suprafața acestora. Procesul de difuziune a pigmentilor se caracterizează prin coeficientul de difuziune,  $D$ , care caracterizează cantitativ difuziunea moleculelor pigmentilor de pe suprafața petalelor în mediu exterior.

Concomitent, transportul moleculelor pigmentilor din centru pe suprafața petalelor se caracterizează prin coeficientul de transfer a pigmentilor,  $\beta$ . Precum a fost menționat anterior, pentru elaborarea modelului adecvat al extracției, a fost necesar de examinat randamentul pigmentilor calculat în funcție de relațiile dintre coeficienții  $D$  și  $\beta$ .

Pentru aprecierea faptului, în ce măsură datele obținute cu ajutorul ecuației (4.7) corespund datelor experimentale, a fost necesară cunoașterea valorilor numerice ale coeficienților  $D$  și  $\beta$ . Valorile numerice ale acestor coeficienți pot fi determinați cu exactitate cu ajutorul metodelor fizico-chimice specifice, destul de complexe, care nu țin de tematica lucrării prezente.

Totodată, având în vedere, că extracția pigmentilor prezintă o îmbinare a proceselor de transfer, pe noi ne interesează nu atât valoarea numerică a coeficienților  $D$  și  $\beta$ , cât raportul lor, care determină valoarea constantei de extracție,  $k$ .

Problema impactului coeficienților  $D$  și  $\beta$  asupra procesului de difuzie a pigmentilor s-a rezolvat prin aplicarea metodei bazate pe analiza datelor experimentale ale randamentului pigmentilor extrași în funcție de raportul coeficienților:  $C = f(D/\beta)$ .

În acest scop, s-a analizat randamentul pigmentilor calculat cu ajutorul relației (4.7), în funcție de raportul coeficienților  $D/\beta$ . Prin urmare, s-a verificat influența următoarelor trei variante a raporturilor coeficienților  $D/\beta$ : a)  $D > \beta$ ; b)  $D < \beta$ ; c)  $D = \beta$ ; asupra randamentului pigmentilor.

#### 4.3.1. Analiza randamentului de extracție a pigmentilor în funcție de raportul coeficienților $D$ și $\beta$

Principiul metodei include elemente de modelare matematică și constă în comparația randamentului pigmentilor din petale determinat experimental și calculat conform unui model bazat pe valorile extreme ale raportului coeficienților  $D$  și  $\beta$ .

Ipoteza de lucru, care stă la baza: în cazul în care randamentul pigmentilor determinat experimental va fi egal cu randamentul calculat cu utilizarea modelului, relația matematică (4.7) va caracteriza adecvat raportul real al coeficienților  $D$  și  $\beta$  în aprecierea randamentului pigmentilor.

În tabelul 4.1 sunt prezentate datele inițiale reale, utilizate pentru calcularea randamentului:

**Tabelul 4.1. Caracteristicile de bază ale petalelor procesate**

Parametrii petalelor	Unitatea de măsură	Valoarea
Masa unei petale de șofrănel	g	$0,0075 \pm 0,0015$
Suprafața unei petale	cm <sup>2</sup>	$1,85 \pm 0,15$
Numărul de petale cu suprafața 1,0 m <sup>2</sup>	număr	$5000 \pm 25$
Suprafața totală a 5000 de petale	m <sup>2</sup>	$1,000 \pm 0,005$
Masa 5000 de petale	g	$43,5 \pm 1,5$
Cantitatea pigmentilor în 5000 de petale	g	$11,0 \pm 0,1$

Randamentul pigmentilor determinat experimental după patru cicluri de extracție constituie 85% din concentrația inițială a pigmentilor în petale.

Randamentul teoretic al pigmentilor s-a calculat cu ajutorul relației (4.7).

Pentru calcularea randamentului pigmentilor extrași, suprafața sumară a celor 5000 de petale a fost apreciată ca fiind egală cu  $F = 1,0 \text{ m}^2$ . Prin urmare, în astfel de condiție, relația (4.7) se simplifică:

$$C = C_0 \exp(-0,5 k) \quad (4.8)$$

Nu au fost găsite sursele bibliografice, în care ar fi indicate valorile numerice ale coeficienților,  $D$  și  $\beta$ , ale procesului de extracție a pigmentilor anume din petale de șofrănel. În astfel de condiții examinarea influenței acestor coeficienți asupra randamentului pigmentilor a fost absolut necesară. S-au analizat următoarele rapoarte ale valorilor coeficienților,  $D$  și  $\beta$ , care influențează randamentul pigmentilor:

a) pentru cazul, când  $D > \beta$ ;

b) pentru cazul, când  $D < \beta$ ;

c) pentru cazul, când  $D = \beta$ ;  $k = D/\beta = 1,0$ .

Au fost calculate și analizate randamentele pigmentilor pentru fiecare dintre condiții sus – indicate (a, b, c) ale raportului posibil dintre  $D$  și  $\beta$  (Anexa 1).

Analiza comparativă a datelor teoretice și experimentale ale randamentului pigmentilor calculat și determinat experimental s-a efectuat în scopul identificării raportului coeficienților,  $D$  și  $\beta$ , în relația (4.7), care reflectă cel mai bine procesul real de extracție a pigmentilor. S-a dovedit, că în raportul, când coeficienții  $D/\beta$  este egal cu 1 asigură valabilitatea relației (4.7) pentru analiza procesului de extracție a pigmentilor din petale.

**Tabelul 4.2. Influența raportului coeficienților,  $D$  și  $\beta$ , în relația matematică (4.7) și aplicarea relației în analiza procesului de extracție a pigmentilor**

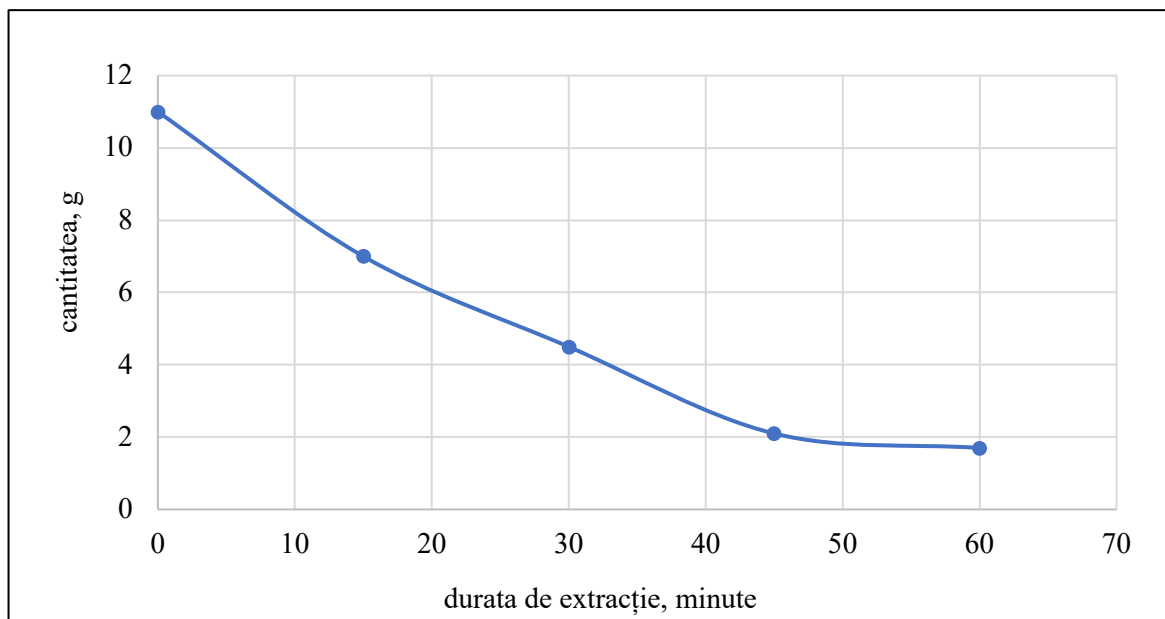
Raportul $D/\beta$	Numărul ciclurilor de extracție	Cantitatea pigmentilor, g	Randamentul pigmentilor, %	Corelația randamentului pigmentilor teoretic și experimental
$D > \beta$ ( $3D = \beta$ )	4	7,0	63,0	Lipsește
$D < \beta$ ( $D = 3\beta$ )	2	10,7	97,0	Lipsește
$D = \beta$ ( $D/\beta = 1$ )	4	11,0	85,0	Corespunde $85,0\% = 85,0\%$

S-a demonstrat, că prin patru cicluri de extracție, randamentului pigmentilor determinat experimental corespunde randamentul calculat cu ajutorul relației (4.7).

Coresponderea maximală a randamentelor pigmentilor, determinate experimental și calculate teoretic, care constituie 85% pentru ambele cazuri, se atinge în varianta 3, când raportul coeficienților,  $D$  și  $\beta$ , practic se apropie de 1,0.

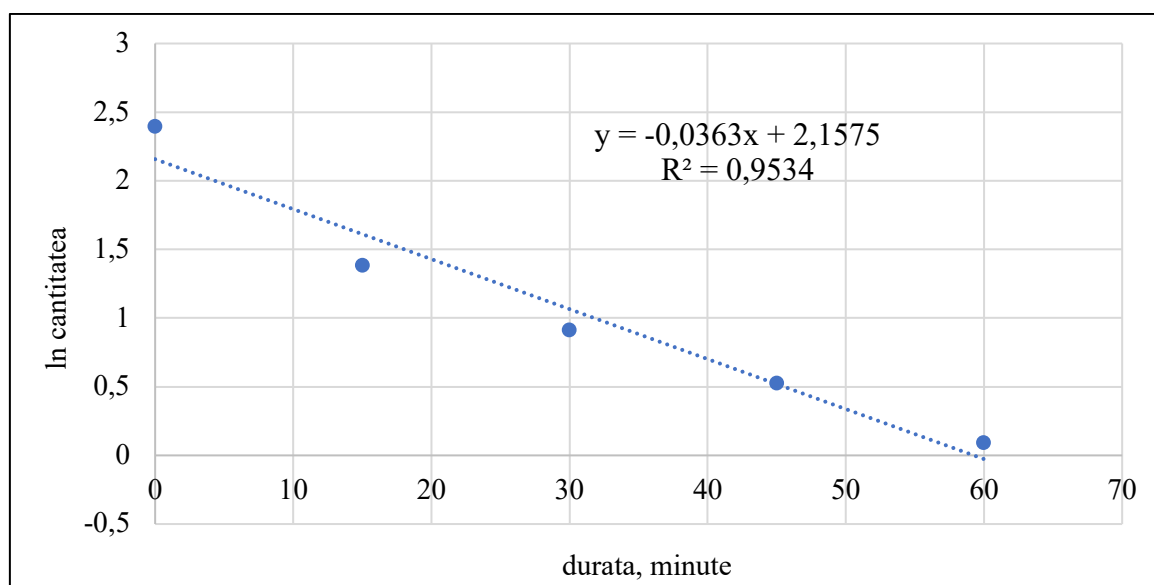
Prin urmare, modificarea concentrației pigmentilor în structura petalelor pe parcursul procesului de extracție, conform datelor experimentale și datelor calculate, corespunde egalității valorilor  $D$  și  $\beta$ , respectiv,  $D/\beta \approx 1$ .

Datele procesului de extracție a pigmentilor au fost analizate din punct de vedere a desfășurării procesului în timp. Durata unui ciclu de extracție a constituit 15 minute, durata sumară a celor patru cicluri a fost de 60 minute. Modificarea concentrației pigmentilor în structura petalelor pe parcursul a 60 de minute este prezentată pe figura 4.5.



**Fig. 4.5. Dinamica reducerii conținutului pigmentilor în structura petalelor pe parcursul procesului de extracție**

Legitatea matematică, care descrie reducerea conținutului pigmentilor în structura petalelor corespunde legii exponențiale. Pentru a simplifica determinarea coeficientului de extracție a pigmentilor, datele experimentale a reducerii conținutului pigmentilor în timp se prezintă în coordonate logaritmice  $\ln(C) = f(\tau)$ . Folosind astfel de coordonate, datele experimentale vor prezenta o linie dreaptă (figura 4.6) [132].



**Fig. 4.6. Corelația liniară între logaritmul cantității pigmentilor în petale,  $\ln C$  și durata procesului de extracție**

Datele, prezentate pe figura 4.6, într-adevăr se aranjează liniar, iar valoarea credibilității de aproximație  $R^2 > 0,95$  este încă un bun argument, care confirmă caracterul liniar al acesteia.

$$\ln C = -0,0363\tau + 2,1575 \quad (4.9)$$

În ecuația semilogaritmică (4.9) coeficientul procesului de extracție,  $k$ , este egal cu  $k = -0,0363$ . În mod general, ecuația semilogaritmică (4.9) se prezintă astfel:

$$\ln C = -k\tau + \ln C_0$$

$$C = C_0 \exp(-k\tau)$$

În cazul în care coeficientul,  $k$ , se transferă din ecuația semilogaritmică în ecuația lineară se determină exponenta  $\exp(-k)$ ; în acest caz  $k = e^{-0,0363} = 0,97 \approx 1,0$ .

Prin urmare, s-a dovedit că coeficientul procesului de extracție,  $k$ , determinat experimental, corelează cu valoarea numerică,  $k$ , determinată teoretic, valoare căreia este egală  $k = \beta/D = 1,0$  [144].

Ecuațiile (4.7) și (4.8) caracterizează corect modificarea concentrației pigmentilor în procesul de extracție a pigmentilor din petalele hidratate de șofrănel.

De asemenea, s-a demonstrat că relația matematică (4.7) este valabilă pentru analiza procesului de extracție a pigmentilor din petale, cu respectarea următoarelor condiții:

- temperatura de extracție cuprinsă în intervalul de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ;
- valoarea acidității pH se încadrează între 7,0 – 8,0;
- raportul petale : apa (hidromodulul) constituie 1:10 pentru primul ciclu de extracție și 1:2 pentru restul ciclurilor;
- randamentul maximal al pigmentilor determinat experimental se atinge prin realizarea a cel puțin patru cicluri consecutive de extracție.

#### ***4.3.2. Durata procesului de extracție a pigmentilor din petale de șofrănel***

Durata procesului de extracție prezintă una din cele mai importante caracteristici fizice. Se consideră că durata redusă a procesului tehnologic are un efect pozitiv asupra calității produsului fabricat. Această paradigmă, de asemenea, este valabilă și pentru procesul de extracție a

pigmenților și obținerea coloranților naturali. Totodată, în multe cazuri, viteza accelerată a procesului tehnologic nu este posibilă datorită acțiunii combinate a mai multor factori.

Viteza accelerată și, ca urmare, durata redusă a procesului de extracție a pigmenților din petale de șofrănel, poate duce la apariția efectelor negative în randamentul procesului. Aplicarea temperaturii înalte de 70 – 80°C în procesul de extracție, reduce esențial durata procesului. Totodată, este posibilă pierderea calității pigmenților extrași în urma tratării termice, care cauzează degradările structurii chimice ale moleculelor pigmenților.

După cum a fost demonstrat în capitolul 3, calconele galbene, care fac parte din colorantul galben YFDS, sunt cu mult mai stabile, decât coloranții roșii cartamina și izocartamina. Dar din cauză, că sarcina tehnică a tehnologiei, elaborate de noi, constă în extracția concomitentă a coloranților galben și roșu, noi am fost nevoiți să adoptăm tehnologia elaborată anume pentru protecția maximală a cartaminei și izocartaminei, ținând cont de instabilitatea acestora în soluții la temperaturile ridicate.

Reducerea duratei procesului de extracție a pigmenților poate fi realizată nu doar prin creșterea temperaturii, dar și prin procesarea petalelor mărunțite. Însă calitatea extractului de pigmenți va fi mai scăzută, în urma poluării extractului cu particule coloidale, care se obțin la mărunțirea fină a petalelor. Prin urmare, în acest caz va fi necesar de aplicat un proces tehnologic suplimentar, care va permite rafinarea extractului de pigmenți.

În prezentă lucrare, accentul principal în elaborarea tehnologiei de extracție a pigmenților a fost orientat spre protejarea pigmenților calcone de degradările chimice ireversibile. În acest scop, am renunțat la procesul accelerat de extracție a pigmenților. Acesta s-a efectuat în condiții blânde, din petale întregi, la temperatura procesului de extracție  $20 \pm 2$  °C și valoarea pH-lui 7,0 – 8,0, care asigură stabilitatea cartaminei.

Relația matematică (4.7) este valabilă pentru procesul de extracție, dacă se cunoaște concentrația inițială a pigmenților și coeficientului de extracție. Ea permite de a analiza modificarea concentrației și de a aprecia randamentul pigmenților. Dinamica modificării concentrației pigmenților în structura petalelor hidratate corespunde legii exponențiale (figura 4.5).

De asemenea, s-a demonstrat experimental, că randamentul maximal se atinge prin aplicarea a patru cicluri consecutive de extracție, cu durata fiecărui ciclu  $15 \pm 1$  minute. Durata integrală a celor patru cicluri de extracție depinde de masa petalelor și concentrația pigmenților în petale. Mecanismul procesului de extracție a pigmenților în ansamblu, corespunde legii exponențiale. În astfel de condiții trebuie să existe corelația dintre coeficienții de extracție a pigmenților și coeficientul duratei de extracție a pigmenților  $k_1 = D/\beta$ .

### 4.3.3. Modelarea cinetică a procesului de extracție a pigmentilor

Modelarea cinetică este o metodă experimentală bazată pe analiza vitezei procesului chimic sau fizico-chimic [145]. Extracția pigmentilor din petale, în cazul asigurării stabilității acestora, reprezintă un proces fizico-chimic de trecerea de fază, care nu implică degradările chimice. De regulă, concentrația inițială a pigmentilor în petale,  $C$ , este relativ mare. În procesul de extracție concentrația pigmentilor în petale scade. În mod general, viteza procesului de extracție a pigmentilor corespunde ecuației diferențiale [132] și se prezintă în felul următor:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_1 [C]^n \quad (4.10)$$

unde:  $dC / d\tau$  - viteza procesului de reducere a concentrației pigmentilor,  $C$ , în petale cu semnul minus;

$C$  – concentrația pigmentilor în petale, kg/100 kg;

$k_1$  – coeficientul duratei procesului de difuzie,  $h^{-1}$ ;

$n$  – ordinul procesului de reducere a concentrației pigmentilor, care poate avea valori 0, 1, 2, 3 pentru procesele simple, sau valorile fracționare în cazul procesului complex.

**Tabelul 4.3. Modificarea cantității și vitezei de extracție a pigmentilor**

Durata procesului de extracție a pigmentilor, $\tau$ , min	Modificarea concentrației pigmentilor, $C$ , kg	Logaritmul modificării concentrației, $\ln C$	Viteza modificării concentrației, $C/\tau$ , kg/min	Logaritmul modificării concentrației, $\ln (C/\tau)$
0	11,0	2,4	-	-
15	7,0	1,95	0,47	- 0,76
30	4,5	1,5	0,15	-1,90
45	2,1	0,70	0,50	-1,61
60	1,7	0,53	0,03	-2,30

Pentru utilizarea practică a ecuații diferențiale (4.10), a fost necesar de determinat valorile numerice ale ordinului reacției (procesului),  $n$ , și valoarea numerică a coeficientului duratei a procesului,  $k_1$ . Ordinului procesului și coeficientul duratei s-a determinat pe baza datelor experimentale de modificare în timp a concentrației pigmentilor,  $C$ .

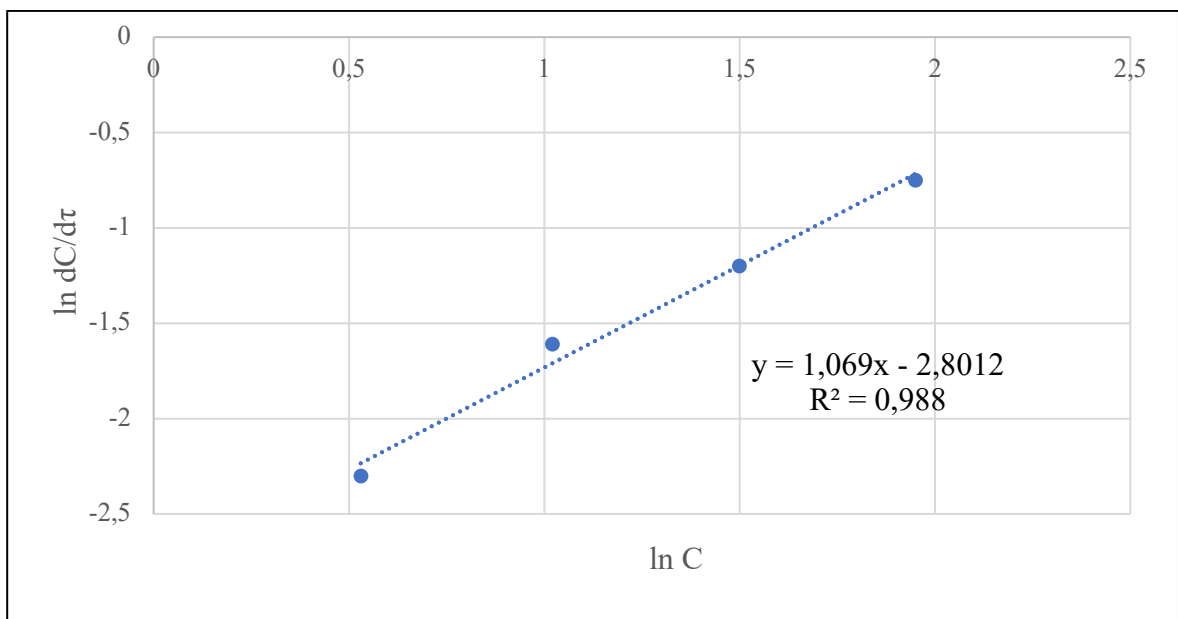
Modelul matematic care descrie procesul de reducere a concentrației pigmentilor în faza petalelor,  $C$ , depinde de ordinul procesului,  $n$ , care este exponentul ecuației diferențiale (4.10).

Pentru determinarea ordinului procesului,  $n$ , ecuația diferențială (4.10) se prezintă în formă logaritmică, astfel transformându-se în ecuația:



$$\ln\left(-\frac{dC}{d\tau}\right) = \ln k_1 + n \ln C \quad (4.11)$$

Conform ecuației (4.11), relația funcțională dintre logaritmul vitezei de reducere a concentrației pigmentilor și logaritmul concentrației pigmentilor,  $\ln(-dc/d\tau) = f(\ln C)$ , fiind exprimată grafic pe baza datelor experimentale, trebuie să prezinte o linie dreaptă. Panta cu înclinație a liniei drepte va reflecta ordinul procesului,  $n$ , (figura 4.7). Panta de înclinație a liniei drepte este egală cu 1,069, ce reflectă faptul, că ordinul procesului  $n \approx 1,0$ .



**Fig. 4.7. Determinarea ordinului procesului**

Având în vedere, că  $n \approx 1,0$  ecuația diferențială (4.10) a procesului de reducere a concentrației pigmentilor în interiorul petalelor are următoare formă:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k_1 C \quad (4.12)$$

unde:  $dC/d\tau$  - viteza procesului de reducere a concentrației pigmentilor în petale;

$C$  – concentrația pigmentilor în petale, kg/100 kg;

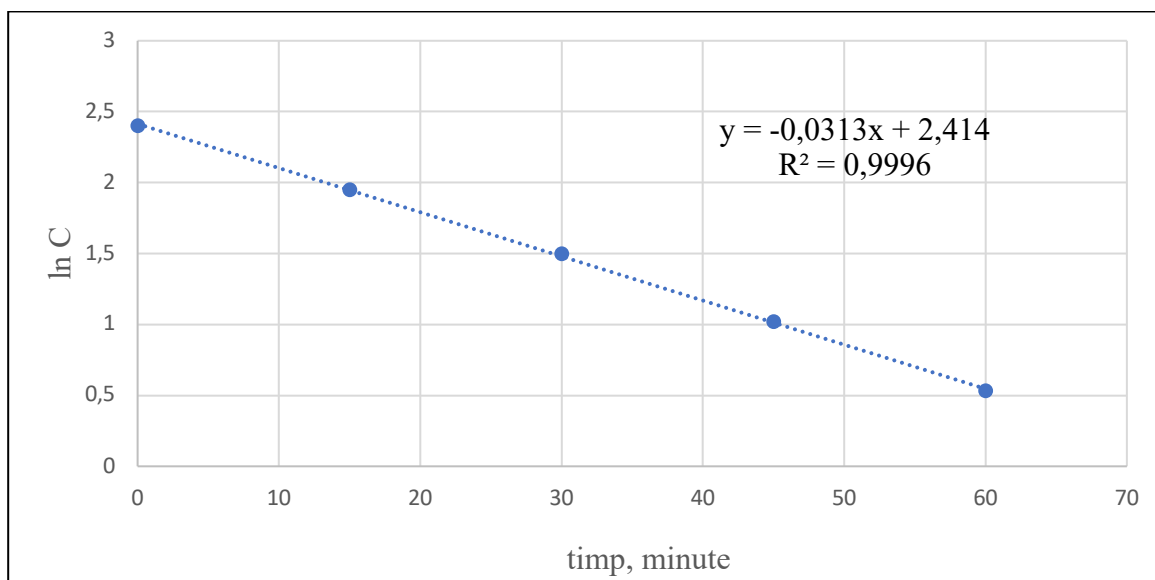
$k_1$  – coeficientul duratei procesului de difuziune a pigmentilor,  $h^{-1}$ .

Ecuația diferențială (4.12) reflectă modificarea concentrației pigmentilor pe parcursul procesului de difuziune.

#### 4.3.3.1. Determinarea coeficientului duratei de extracție a pigmentilor

Coeficientul duratei de extracție a pigmentilor a fost de asemenea determinat pe baza datelor experimentale (figura 4.5).

În acest scop, datele experimentale ale modificării concentrației pigmentilor în timp au fost prezentate în coordonate semilogaritmice  $\ln(C) = f(\tau)$ , (figura 4.8).



**Fig. 4.8. Relația funcțională dintre logaritmul concentrației remanente a pigmentilor în petale,  $\ln C$  și durata procesului de extracție**

Datele prezentate pe figura 4.8 sunt aranjate liniar și prezintă o linie dreaptă, care corespunde ecuației:

$$\ln C = -k_1\tau + \ln C_0 \quad (4.13)$$

$$\ln C = -0,0313\tau + 2,414$$

unde:  $C$  – concentrația pigmentilor extrași din petale, g;

$C_0$  – concentrația inițială a pigmentilor în petale, g;

$k$  – coeficientul duratei de extracție a pigmentilor,  $h^{-1}$ ;

$\tau$  – durata procesului de extracție, h.

Integrarea ecuației diferențiale (4.12) aduce la obținerea relației (4.14), pentru calcularea duratei procesului de extracție a pigmentilor:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{C_0}{C_0 - C} \quad (4.14)$$

unde:  $C_0 - C$  – concentrația pigmentilor în petale în procesul de extracție ;

$k_1 = 0,037 \pm 0,002$ , 1/h, (dispersia  $\sigma = 0,001$ ), coeficientul duratei de extracție.

Verificarea datelor obținute s-a efectuat în scopul aprecierii gradului de corelație între datele obținute experimental și datele calculate cu ajutorul relațiilor (4.13, 4.14). De asemenea, s-au analizat valorile numerice ale coeficientului duratei de extracție a pigmentilor în funcție de masa petalelor procesate de la 1,0 până la 50,0 kg (tabelul 4.4).

**Tabelul 4.4. Valorile numerice ale coeficientului duratei de extracție a pigmentilor**

Masa petalelor, kg	Masa pigmentilor, kg	Ecuția $\ln(C) = f(\tau)$	Coeficientul duratei de extracție a k, $h^{-1}$	Durata procesului de extracție, h
4,5	$1,12 \pm 0,02$	$\ln C = - 0,036 \tau + 0,12$ $R^2 = 0,9542$	- 0,036	1,0
6,0	$1,50 \pm 0,05$	$\ln C = - 0,032 \tau + 0,40$ $R^2 = 0,8834$	- 0,032	1,2
50,0	$12,50 \pm 0,05$	$\ln C = - 0,031 \tau + 2,52$ $R^2 = 0,9989$	- 0,031	2,5

Ecuțiile (4.7, 4.12 – 4,14) sunt valabile pentru analiza teoretică și practică a duratei procesului de extracție a pigmentilor din diverse flori cu petale, modelul geometric al cărora reprezintă formă de placă. Corelația bună între rezultatele cercetărilor teoretice și experimentale demonstrează veridicitatea ipotezei înaintate a procesului de extracție a pigmentilor, conform căreia extracția coloranților din petale se descrie prin aplicarea primei legi a lui Fick.

Respectiv, ecuațiile nominalizate sunt aplicabile pentru elaborarea tehnologiei industriale de obținere a coloranților naturali din petale de șofrănel. Este necesar de menționat, că valorile numerice ale coeficienților duratei de extracție a pigmentilor au fost determinate și sunt valabile doar pentru condițiile blânde: pH de la 7,0 până la 8,0, temperatura procesului de extracție  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , petale proaspete, uscate și întregi.

Parametrii tehnici ai liniei tehnologice elaborate, destinată fabricării coloranților din petale de șofrănel sunt prezentate în tabelul 4.5, calculele respective sunt demonstrate în Anexa 2.

**Tabelul 4.5. Parametrii tehnici a liniei tehnologice de fabricare a coloranților**

Parametrul tehnic de ieșire a liniei tehnologice de producere	Unitate de măsură	Procesarea a 50,0 kg petale	Consum la obținerea 1,0 kg colorant
Cantitatea petalelor procesate	kg	50,0	5,0
Durata ciclului de obținere a coloranților	h	3,5 – 5,0	3,0 – 3,5
Randamentul integral a coloranților	kg	10,20 – 10,43	1,0
Randamentul integral a coloranților	%	80 – 90	87,0
Randamentul colorantului roșu	%	85 – 95	85 – 90
Randamentul colorantului galben	%	80 – 90	80 – 90
Pierderile coloranților	%	5,0 – 10,0	7,0 – 10,0
Consumul de energie termică	kJ/kg	1630,3	156,4
Consumul de apă potabilă	m <sup>3</sup>	0,2 – 0,5	0,05 – 0,06
Consumul de apă condensată	m <sup>3</sup>	0,2 – 0,21	0,02 – 0,021
Deșeurile petalelor decolorate	kg	60,0 – 0,05	5,5 – 6,0

#### 4.4. Elaborarea tehnologiei de obținere a coloranților alimentari din petale de șofrănel

Scopul final al cercetărilor noastre a fost destinat elaborării tehnologiei de fabricație a coloranților naturali noi, obținuți din pigmenții petalelor de șofrănel, potriviți pentru utilizarea lor în fabricarea produselor alimentare inofensive.

În baza elaborării tehnologiei de producție în primul rând a fost necesar de apreciat proprietățile coloranților, care necesită să le fabricăm, de formulat cerințe față de caracteristicile fizico-chimice ale acestor coloranți.

Având la bază astfel de informație inițială, în continuare, a fost posibil de elaborat tehnologia de fabricație a coloranților cu proprietăți programate.

##### 4.4.1. Programarea parametrilor de calitate ale coloranților fabricați

Coloranții din petale de șofrănel pot fi aplicați la fabricarea produselor alimentare în condiții industriale la întreprinderi din industria alimentară și la întreprinderile alimentației publice. Proprietățile de bază ale coloranților noi, ca produselor finite, sunt următoarele:

- capacitatea funcțională de a colora semifabricatele și compozițiile alimentele;
- stabilitatea structurii agregative a coloranților în medii alimentare;
- rezistența coloranților la degradări oxidative, acido-bazice și enzimatic.

Aceste proprietăți ale coloranților trebuie să fie obținute prin procesarea petalelor de șofrănel. Tehnologia de obținere a coloranților noi se bazează pe caracteristici programate, care sunt stabiliți prealabil (tabelul 4.6).

Procesul de producere a coloranților noi în condiții industriale este influențat de mai mulți factori: calitatea materiei prime, consumului de energie, consumului de apă potabilă, calitatea și puritatea materialelor auxiliare și altele.

**Tabelul 4.6. Caracteristicile tehnologice ale coloranților noi, programate pentru elaborarea tehnologiei industriale de fabricație**

<b>Componentul sistemului de producere</b>	<b>Caracteristicile programate</b>
Materia primă: petale	Petalele cu 25% amestec de coloranți galben și roșu.
Coloranții ca produs finit	Se planifică obținerea a doi: - colorant galben sub formă de pastă și pulbere; - colorant roșu sub formă de pulbere.
Forma comercială a produsului finit	Colorant galben: pasta cu 30 – 35% pigmenți galbeni, randamentul 80 – 90%; pulbere de pigmenți galbeni cu randamentul 80 – 90%;  Colorant roșu: - pulbere (complex CCC) cu conținut de cartamină de la 10 până la 25%, randament 80 – 90%
Ambalarea coloranților	Ambalaj ermetic. Coloranții sub formă de pulbere, masa $10 \pm 1$ grame Coloranții sub formă de pastă, masa $50 \pm 1$ grame

În afară de acești factori, o importanță deosebită prezintă tehnologia de procesare a petalelor, controlul tehnic al fluxului tehnologic de producție, calitatea produselor finite, calificarea personalului, implicat în procesul de fabricație.

Prin urmare, pentru elaborarea tehnologiei de fabricație a coloranților noi, prealabil a fost stabilită structura chimică, proprietățile fizico-chimice și tehnologice ale pigmenților. S-a demonstrat că pigmenții sunt inofensivi, stabili și manifestă capacitatea de a colora compozițiile alimentare și pot fi utilizați în calitate de coloranți alimentari.

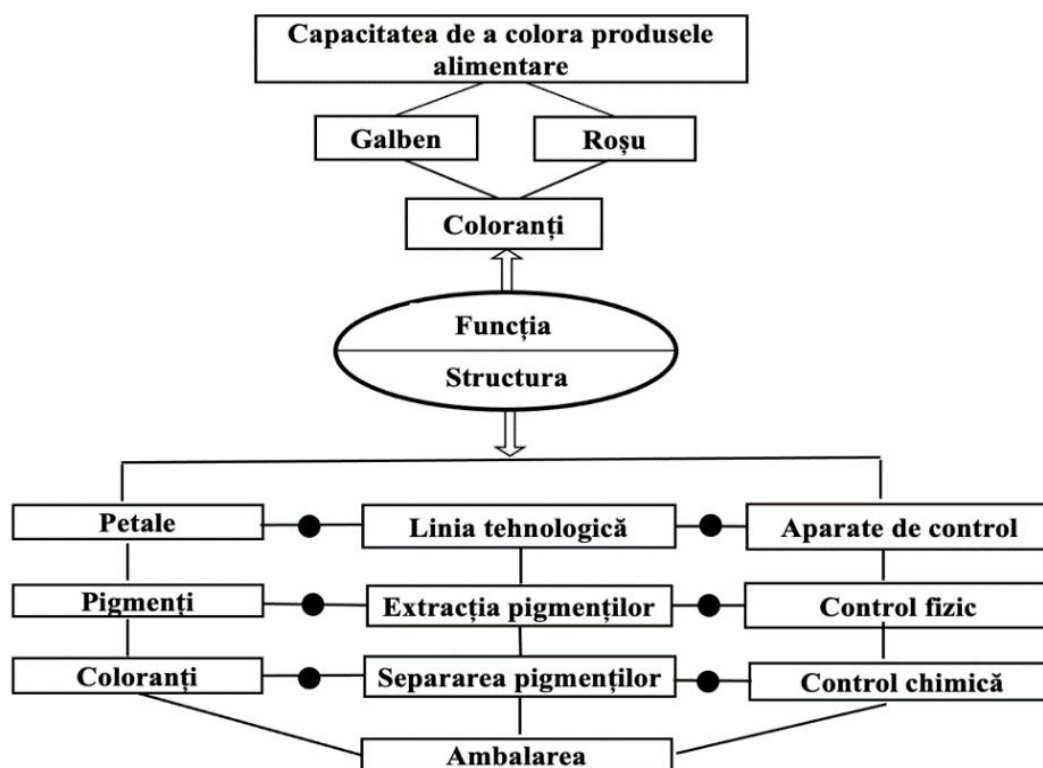
#### ***4.4.2. Caracteristica sistemului de producție a coloranților din petale de șofrănel***

Elaborarea tehnologiei de fabricație a unui produs nou, inclusiv a unui colorant nou, prezintă o problemă complexă tehnologică și tehnică. În astfel de situații este necesar de prevăzut impactul unui număr mare de factori de care depinde reușita procesului de producere. În prezent una din cele mai efective metode de investigații destinate pentru rezolvarea sarcinilor complexe este metodologia abordării sistemice în inginerie [146, 147]. Conform acestei metodologii, tehnologia producției unui colorant alimentar, prezintă un sistem complex, format din mai multe elemente structurale.

Sistemul tehnologic de producție a coloranților noi prezintă o structură ierarhică de elemente, care caracterizează funcția și structura sistemului de producție a coloranților, toate elementele în ansamblu reprezintă arhitectura sistemului [148] (figura 4.9).

Funcția sistemului caracterizează scopul existenței elaborării sistemului, răspunzând la întrebarea: “pentru ce?”. În prezentă lucrare, funcția sistemului constă în obținerea din petale de

șofrănel a doi coloranți de culoare galbenă și roșie, pentru utilizarea lor ulterioară în tehnologia de fabricație a produselor alimentare sau semifabricatelor colorați.



**Fig. 4.9. Schema sistemului de producție a coloranților din petale de șofrănel cu trei nivele ierarhic și legături între elementele sistemului (-●-)**

Primul nivel – coloranții. Cea mai importantă caracteristică inițială este caracterizată prin randamentul coloranților, valoarea cărora a fost stabilit de obținut, care constituie 80 – 85 %.

Nivelul doi indică că se obțin doi coloranți separați galben și roșu, cu proprietățile lor fizico-chimice, care sunt determinate și prestabilite în capitolul 3.

Nivelul trei indică capacitatea funcțională a puterii de a colora compozițiile alimentare. De asemenea, la acest nivel sunt prezentate condițiile și proprietățile coloranților: Concentrația coloranților, ambalajul etc., care sunt prezentate în tabelul 4.6. Prin urmare, sunt prezentate toate caracteristicile care se realizează de funcția sistemului elaborat.

Structura sistemului de producție prezintă – structura ierarhică a sistemului, formată dintr – un ansamblu de elemente implicate în formarea funcției sistemului cu legături între ele.

Sistemul de producție a coloranților, prezentat în figura 4.9, include trei elemente de bază:

- materia primă (petale);
- linia tehnologică de obținere coloranților;

- aparate de control a fluxului tehnologic de producție.

Primul nivel include petale de șofrănel (materia primă), linia tehnologică de fabricație și sistemul de control al fluxului tehnologic. Fiecare element din primul nivel, este divizat în alte elemente, formând nivelul secundar de elemente structurale în conformitate cu principiul ierarhiei holonice a structurii sistemului [149].

Nivelul doi include pigmenții petalelor, linia tehnologică, care include linia primară de procesare a petalelor și metodele fizice ale sistemului de control.

Nivelul trei al sistemului include coloranții, linia secundară de procesare a extractului obținut și metodele chimice de control. Reieșind din conceptele de bază a analizei de sisteme, tragem concluzia, că sistemul de producție a coloranților din petale de șofrănel este format din două elemente fundamentale: funcția sistemului, care determină proprietățile produsului și scopul utilizării; structura sistemului, care demonstrează elementele, implicate în realizarea funcției. În ansamblu, funcția și structura sistemului formează arhitectura sistemului.

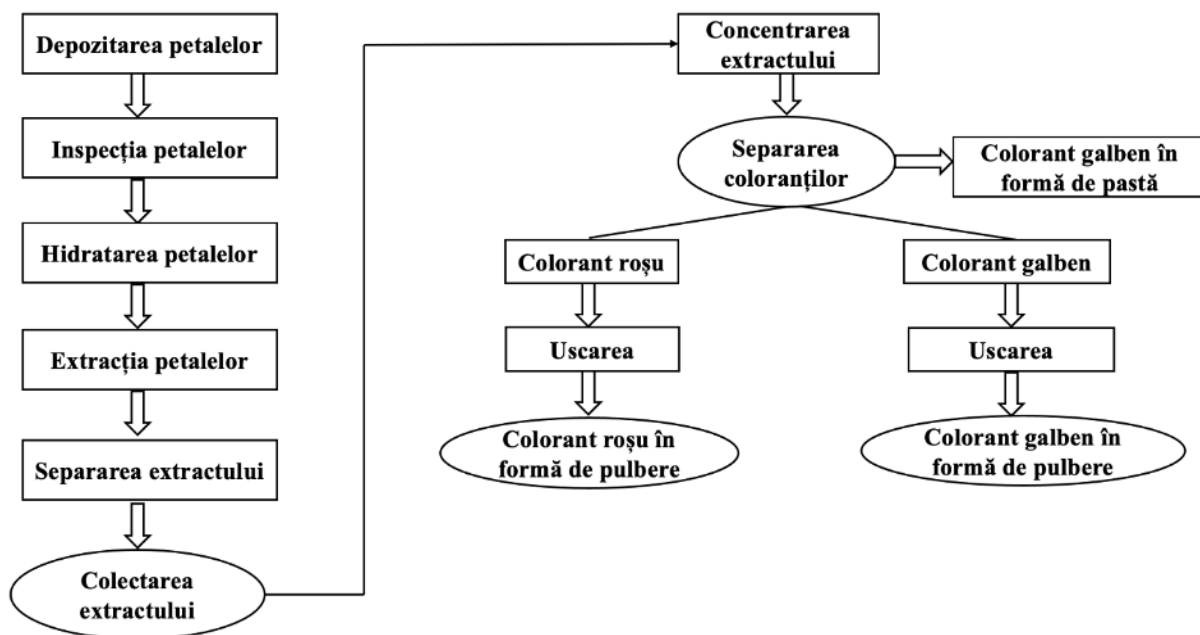
#### ***4.4.3. Etapele tehnologice de producție a coloranților din petale de șofrănel***

Rezultatele cercetărilor teoretice și experimentale ale compoziției chimice a pigmentilor din petale, particularităților procesului de extracție a pigmentilor, mecanismul procesului de extracție, au servit drept bază științifică a tehnologiei de obținere a coloranților din petale de șofrănel. Principiile tehnice utilizate în elaborarea tehnologiei au fost elaborate sub formă de sistem de producție a coloranților.

În pofida faptului, că coloranții nu prezintă alimente în sensul direct al cuvântului, în elaborarea tehnologiei generale de producere ale coloranților, totuși, au fost folosite cele mai importante principii, pe care se bazează fabricația industrială a produselor alimentare [150].

1. Materia primă – petale uscate de șofrănel.
2. Caracteristici programate pentru elaborarea tehnologiei industriale de obținere a coloranților (tabelul 4.4).
3. Procesarea petalelor, fluxul tehnologic de obținere a coloranților.
4. Controlul fluxului tehnologic de fabricare a coloranților. Se prevede obținerea calității coloranților în procesul de fabricație. Sistemul in-line (mostrele nu se scot pentru analiză din fluxul tehnologic).

Pe baza acestor principii a fost elaborată schema tehnologică generală de obținere a coloranților galben și roșu din petale de șofrănel (figura 4.10).



**Fig. 4.10. Schema tehnologică generală de obținere a coloranților naturali galben și roșu din petale de șofrănel**

Schema tehnologică generală caracterizează procesul tehnologic integral, format din următoarele etape:

- prima etapă tehnologică: obținerea extractului de pigmenți din petale;
- etapa a doua tehnologică (principală): procesarea extractului și separarea pigmentului roșu de pigmentul galben;
- etapa finală: obținerea colorantului roșu și colorantului galben – produselor-țintă finite în forma comercializabilă.

Prima etapă tehnologică include procesarea petalelor prin: hidratarea petalelor, extracția pigmenților și separarea extractului pigmenților de petale decolorate. Caracteristicile de bază a primei etape tehnologice sunt: durata ciclului de procesare și randamentul pigmenților.

Etapa a doua, este principală pentru tehnologia de obținere a coloranților și include procesarea extractului de pigmenți prin concentrarea extractului, separarea colorantului roșu din extract, obținerea extractului de colorant galben.

Etapa finală, care include procesarea extractului și eliminarea colorantului roșu din mediu lichid și transformarea lui în stare solidă, deshidratarea și uscarea colorantului roșu, obținerea colorantului galben concentrat sub formă de pastă și colorantului galben în stare solidă.

Schema tehnologică generală de obținere a coloranților naturali galben și roșu (figura 4.10) a servit baza elaborării liniei tehnologice de obținere coloranților naturali galben și roșu.



#### ***4.4.4. Linia tehnologică de obținere a coloranților din petale de șofrănel***

Pentru materializarea tehnologiei de fabricație a coloranților, s-a elaborat linia tehnologică de procesare a petalelor de șofrănel și obținerea coloranților galben și roșu. Linia s-a elaborat în conformitate cu schema tehnologică generală de obținere a coloranților (figura 4.10).

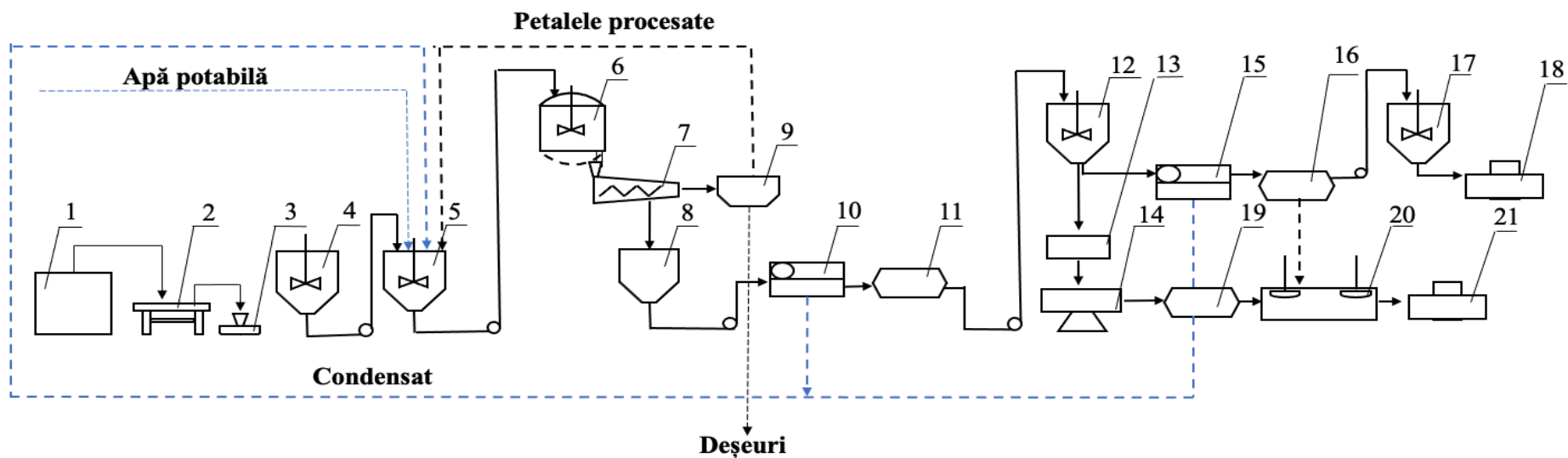
Linia tehnologică prezintă un ansamblu de aparate aranjate consecutiv orizontal și include două fragmente tehnice legate între ele (figura 4.11).

Fragment I: Obținerea extractului de pigmenți din petale.

Fragment II: Procesarea extractului și obținerea coloranților galben și roșu.

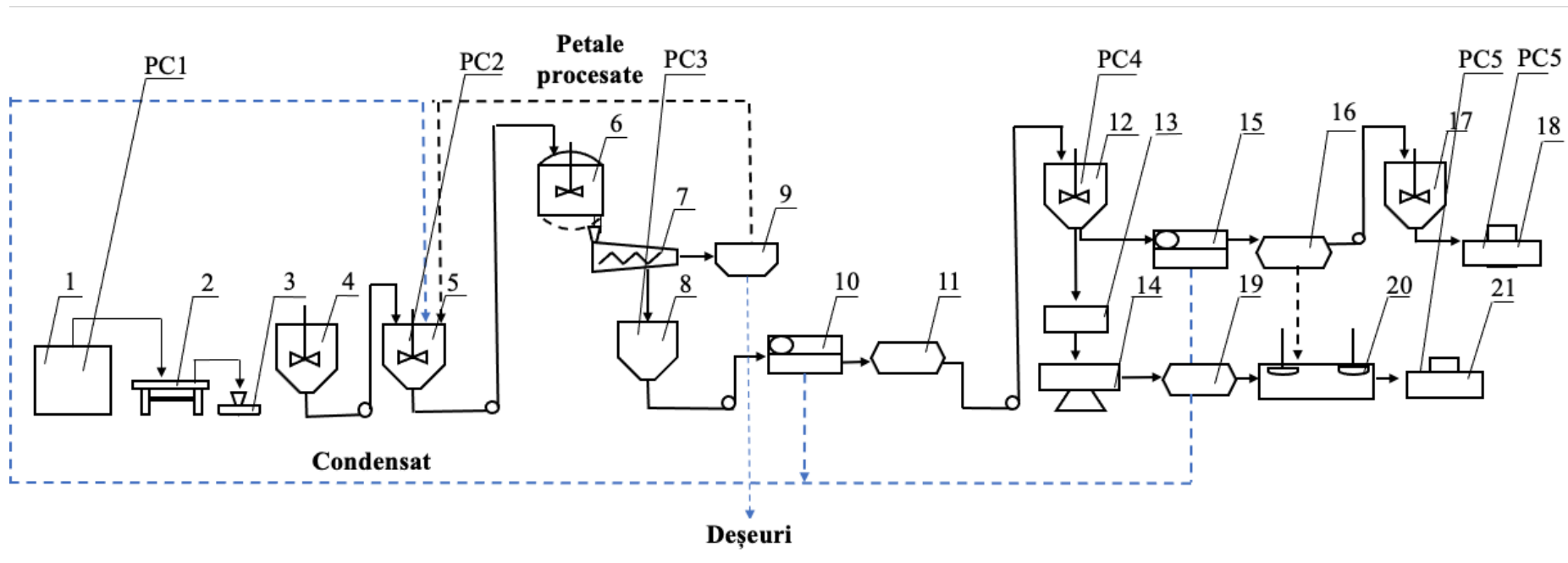
Trebuie de menționat, că conform abordării sistemice fiecare fragment al liniei proiectate reprezintă un sistem aparte, caracterizat prin funcția proprie. Din aceste considerente, linia proiectată poate fi modificată substanțial din punct de vedere al asigurării soluțiilor tehnice necesare. În cadrul implementării liniei tehnologice aceasta poate fi modificată substanțial în funcție de parametri tehnici programați ai procesului tehnologic și costul aparatelor, utilizați în procesul de producere. Nu este exclusă utilizarea aparatelor, care asigură mai multe funcții concomitent. O astfel de abordare contribuie la scăderea numărului de module deservite, respectiv, la creșterea rentabilității procesului. Existența punctelor de control în sistemul tehnologic de producție asigură posibilitatea corectării și modificării parametrilor procesului, necesare pentru realizarea funcției de bază a sistemului: obținerii coloranților de calitate cu parametri programați.

Soluțiile tehnice, care sunt propuse în proiectul liniei tehnologice de producție, trebuie să fie suficient de flexibile, pentru asigurarea atingerii scopurilor formulate.



**Fig. 4.11. Linia tehnologică de obținere a coloranților din petale de șofrănel:**

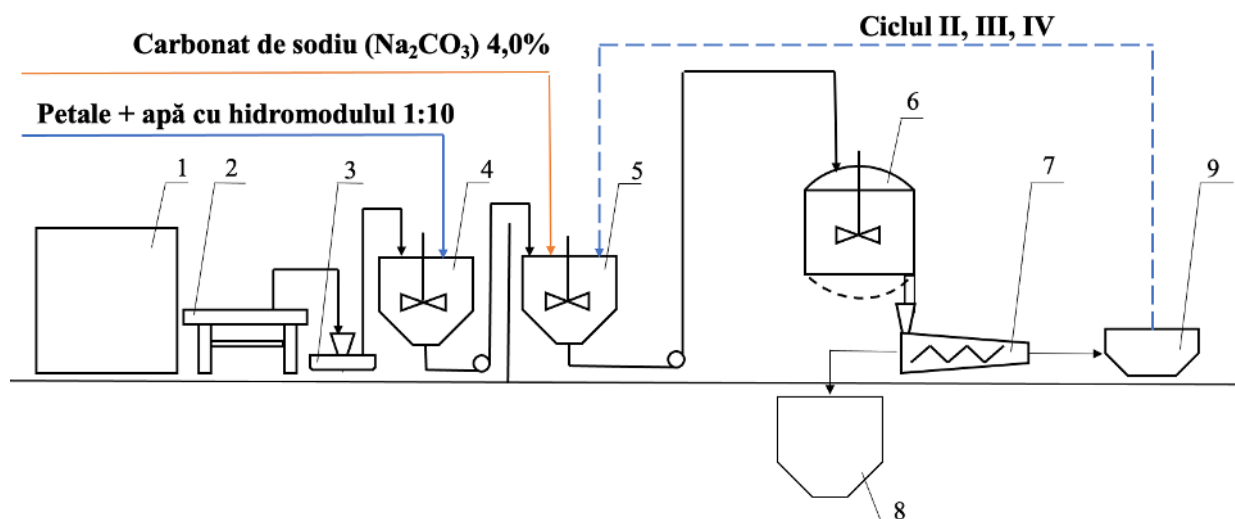
1 – depozit pentru petale; 2 – masa pentru inspecția petalelor; 3 – cântar; 4 – recipient pentru formarea sistemului petale: apă; 5 – reactor pentru extracția pigmentilor din petale; 6 – recipient pentru colectarea extractului de pigmenți împreună cu petale; 7 – decanter pentru separarea petalelor de faza lichidă; 8 – colector a extractului de pigmenți; 9 – vas pentru petale parțial și total decolorate; 10 – evaporator rotativ; 11 – recipient pentru extractul concentrat; 12 – recipient pentru sedimentarea colorantului roșu; 13 – colector colorantului roșu umed; 14 – centrifugă; 15 – evaporator rotativ; 16 – recipient pentru colectarea colorantului galben în formă de pastă; 17 – recipient pentru colorantul galben sub formă de pastă; 18 – aparat pentru dozare a colorantului galben sub formă de pastă; 19 – recipient pentru colectarea colorantului roșu umed; 20 – instalația cu raze IR pentru colorant roșu și o parte a colorantului galben; 21 – aparat pentru dozare a colorantului galben și roșu sub formă de pulbere.



**Fig. 4.12. Punctele de control a procesului tehnologic de fabricație a coloranților:**

PC1 – inspecția petalelor; PC2 – formarea amestecului petale : apă; PC3 – controlul concentrației pigmenților în soluție; PC4 – separarea colorantului roșu; PC5 – indicatorii colorantului galben și roșu, sub formă de pastă și pulbere, ca produs finit

Funcția primului fragment a liniei tehnologice: procesarea petalelor și obținerea extractului de pigmenți. Având la bază următoarele procese tehnologice: depozitarea petalelor → inspecția petalelor → hidratarea petalelor → extragerea pigmenților → separarea petalelor de extractul de pigmenți → colectarea extractului de pigmenți. Extractul prezintă un sistem eterogen format din pigmenți și apă (figura 4.13, pozițiile 1 – 9).



**Fig. 4.13. Fragment I. Schema liniei tehnologice de obținere a extractului de pigmenți**

Poziția 1. Depozit pentru păstrarea petalelor. Păstrarea petalelor în saci perforați din polietilen pe rafturile depozitului. Temperatura să nu depășească  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , umiditatea relativă a aerului 70 – 75%. Durata de păstrare până la 15 – 20 zile.

Poziția 2. Inspecția petalelor, din care se elimină impuritățile. Petalele inspectate se încarcă în containere și se cântăresc – poziția 3.

Poziția 4. Petalele sunt supuse hidratării prin agitare cu apă potabilă, raport petale : apă 1 : 10. În urma absorbției apei volumul și masa petalelor se majorează circa două ori. La această etapă apă intră în interacțiune cu granulele de pigmenți din petale, formând legătura de tip granule – apă.

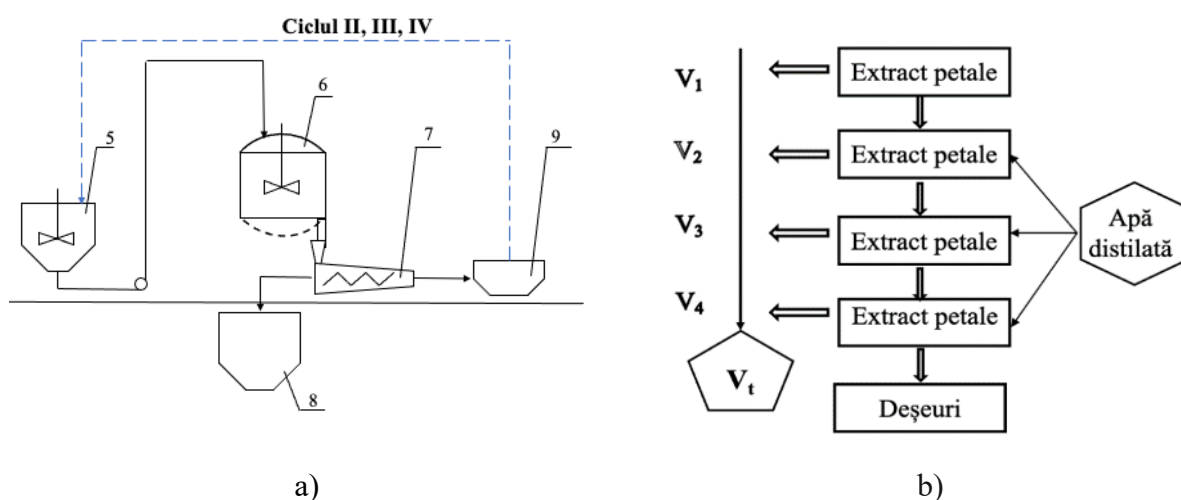
Pozițiile 5 – 9. Reprezintă de fapt instalația de obținere a extractului de pigmenți. Conform rezultatelor cercetărilor experimentale și teoretice, discutate în capitole 2 și 3, s-a demonstrat că extracția se realizează prin patru cicluri consecutive de extracție a pigmenților din petale. Randamentul pigmenților (coloranților naturali) atinge 80 – 85% din masa totală a pigmenților.

În reactor, poziția 5, are loc primul ciclu al procesului de extracție a pigmenților din petale cu apă potabilă și adaos de carbonat de sodiu,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , pentru obținerea mediului cu valoarea

pH egal cu 8,0. Extracția se realizează la temperatura  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ , timp de 15 minute, prin agitare continuă până la apariția culorii constante a extractului [88]. Extracția pigmentilor în următoarele trei cicluri se face cu adaosul apei, obținute prin condensarea vaporilor rezultate în procesul de concentrare a pigmentilor, poziția 10 (figura 4.11).

Amestecul de extract și petale se acumulează în recipientul din poziția 6. Separarea petalelor se realizează cu ajutorul decanterului (poziția 7). Petalele separate sunt transportate cu ajutorul vasului (poziția 9) în reactor, poziția 5, pentru următorul ciclu de extracție. Acest procedeu se repetă prin patru cicluri de extracție, până la decolorarea petalelor.

Consecutivitatea celor patru cicluri de extracție este prezentată pe (figura 4.14). Volumul sumar al extractului ( $V_t$ ), separat de petale s-a depozitat în recipientul 8. Petalele decolorate, după extracția pigmentilor, reprezintă deșeuri cu conținut de fibre alimentare și se recomandă pentru obținerea compostului.

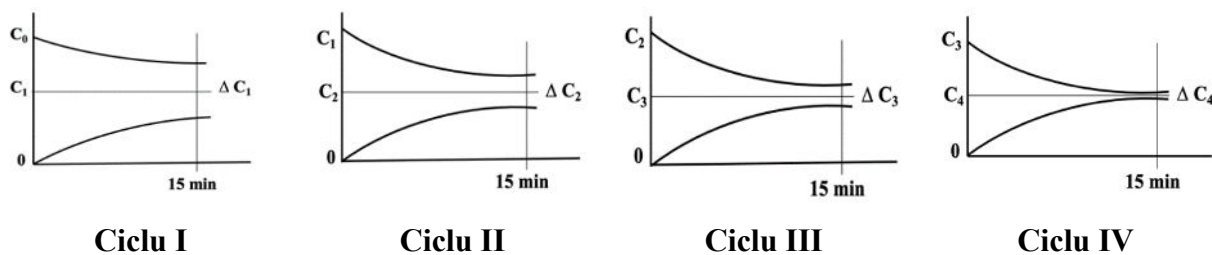


**Fig. 4.14. Schema de obținere a extractului de pigmenți din petale:**

a – instalația tehnologică (5 – reactor pentru extracția pigmentilor din petale; 6 – recipient pentru colectarea extractului cu petale; 7 – decanter pentru separarea petalelor de faza lichidă; 8 – recipient pentru extractul de pigmenți fără petale; 9 – colector intermediar pentru petale);  
 b – cicluri consecutive de extracție ( $V_1 - V_4$  – volumele extractelor după I, II, III, IV cicluri de extracție;  $V_t$  – volumul total a extractului după IV cicluri de extracție).

Dinamica migrației moleculelor pigmentilor din petale pe parcursul a celor patru cicluri de extracție se prezintă schematic pe figura 4.15. Pe parcursul difuziei concentrația pigmentilor în petale scade concomitent cu majorarea concentrației pigmentilor în apă. Acest proces are loc în cazul când potențialul sau gradientul concentrației  $\Delta C > 0$ .

Însă în realitate numai după patru cicluri de extracție gradientului concentrației tinde spre  $\Delta C \rightarrow 0$ . Cu alte cuvinte, numai în ciclul patru de extracție concentrația pigmentilor în petale tinde spre  $C \rightarrow 0$ .

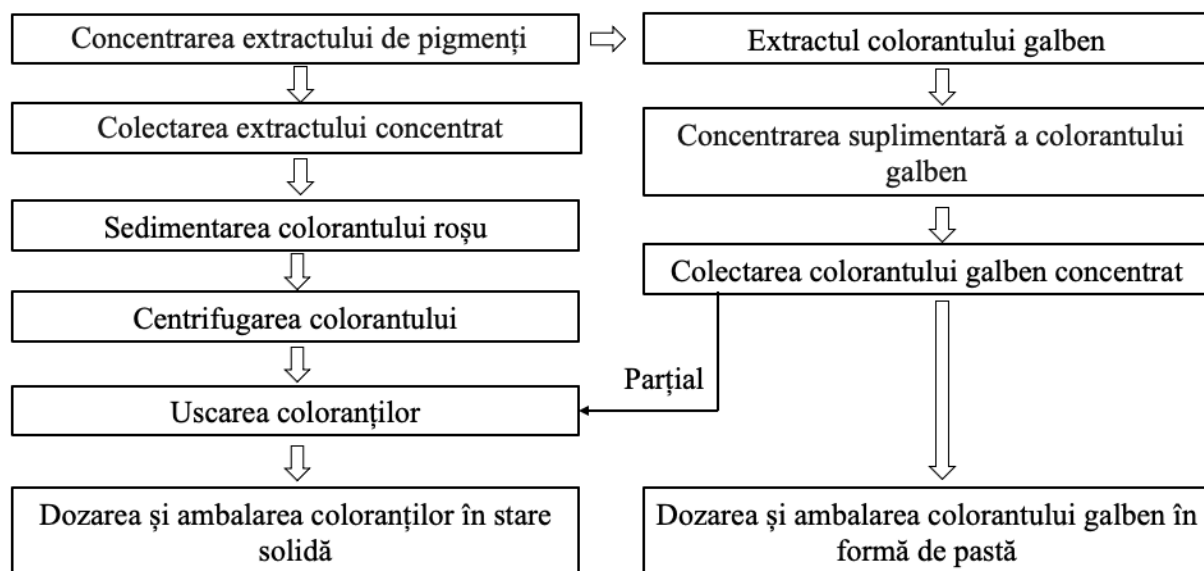


**Fig. 4.15. Dinamica reducerii concentrației pigmentilor în petale și creșterea concentrației pigmentilor în apă în cele patru cicluri de extracție a pigmentilor:**

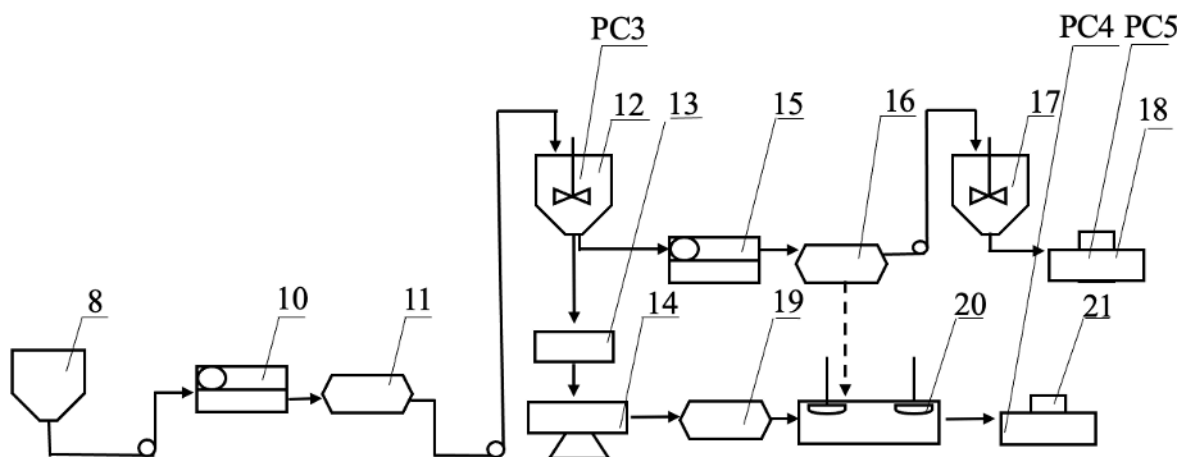
$C_0$  – concentrația inițială a pigmentilor în petale, ciclul I, %;  $C_1, C_2, C_3$  – concentrația inițială a pigmentilor în ciclurile II, III și IV în procesul de extracție a pigmentilor, %;

$\Delta C_1, \Delta C_2, \Delta C_3, \Delta C_4$  – potențialul de migrare a pigmentilor din petale în mediu lichid, în apă.

Funcția fragmentului II al liniei tehnologice constă în obținerea produselor finite, și anume, a coloranților galben și roșu separați. Continuarea proceselor tehnologice, care stau la baza fragmentului II a liniei tehnologice (figura 4.16):



**Fig. 4.16. Schema de principiu a etapei de obținere a coloranților – produs finit**



**Fig. 4.17. Fragmentul II. Schema liniei tehnologice de obținere a coloranților roșu și galben prin procesarea extractului de pigmenți:**

8 – colectorul extractului de pigmenți; 10 – evaporator rotativ; 11 – recipient; 12 – recipient pentru sedimentarea colorantului roșu; 13 – colector pentru colorant roșu; 14 – centrifuga; 15 – evaporator rotativ; 16 – recipient; 17 – reactor pentru colorantul galben sub formă de pastă; 18 – aparat pentru dozare a colorantului galben sub formă de pastă; 19 – recipient pentru colectarea colorantului roșu umed; 20 – instalația cu raze IR pentru colorantul roșu și o parte a colorantului galben; 21 – aparat pentru dozare a colorantului galben și roșu sub formă de pulbere.

#### **Fragment II – continuarea fragmentului I al liniei tehnologice.**

Poziția 8. Colectorul extractului de pigmenți după procesarea petalelor prin patru cicluri de extracție. Concentrația pigmenților în volumul total al extractului este mică și variază în limitele 1,5 – 2,8% (Anexa 2).

Poziția 10. Evaporator rotativ industrial. Se utilizează pentru prima concentrare a extractului de pigmenți de la 1,5 – 2,8% până la 24 – 25%. Vaporizarea apei se realizează în aparat rotativ sub vid: temperatura de vaporizare 50°C, la presiunea  $P = < 10$  kPa. Condensatul obținut se utilizează pentru extracția pigmenților în ciclul 2, 3 și 4. Volumul condensatului cu temperatura circa 20 – 25°C asigură procesul de extracție a pigmenților .

Poziția 11 și 12. Extractul concentrat se acumulează în recipient intermediar 11 și mai departe se pompează în recipientul 12, unde se petrece separarea și sedimentarea colorantului roșu în stare solidă din mediu lichid a amestecului de coloranți galben și roșu. Colorantul galben rămâne în extract [151].

Poziția 14. Centrifuga. Colorantul roșu sub formă de complex cartamina – celuloza se acumulează în recipientul intermediar 13. Pentru eliminarea restului de colorant galben și tratarea sedimentului cu apă potabilă, complexul cartamina – celuloza trece prin centrifugare, unde se elimină apa 14. După eliminarea apei, colorantul roșu, este supus deshidratării prin uscare cu razele IR, poziția 20, la temperatura 60 – 70°C. După uscare, colorantul roșu cu activitatea apei  $a_w = 0,35 - 0,4$ , se transportă pentru dozare și ambalare, poziția 21.

Poziția 16. Recipientul intermediar pentru colectarea colorantului galben în formă de pastă. Din recipientul poziția 12, extractul de pigmenți galbeni se introduce în evaporator rotativ, poziția 15, pentru a doua concentrare a extractului de pigmenți galbeni de la 24 – 25%, până la obținerea colorantului galben sub formă de pastă cu concentrația 30 – 35 %. Condițiile de concentrare: temperatura de vaporizare 50°C, presiunea  $P_a = <10$  kPa. Produs finit – colorant galben sub formă de pastă se transportă pentru dozare și ambalare, poziția 18. De asemenea, este prevăzută posibilitatea de obținere a colorantului galben în formă de pulbere. Din recipientul 16, o parte de pastă se transmite la uscare cu razele IR, instalația 20, temperatura 60 – 70°C; colorantul galben sub formă de pulbere,  $a_w = 0,35 - 0,4$ , la fel se transferă pentru dozare și ambalare în aparatul 21. Condensatul se utilizează pentru extracția pigmenților în ciclul 2, 3 și 4.

În calitate de exemplu se prezintă caracteristicile tehnice a unei linii tehnologice de fabricare a coloranților cu productivitatea 50,0 kg de petale per un ciclu de procesare. De asemenea, este prezentat randamentul și consumul materialelor și energiei termice la obținerea 1,0 kg de coloranți pe baza tehnologiei elaborate (Anexa 2).

#### ***4.4.5. Controlul procesului tehnologic de producție a coloranților din petale de șofrănel***

Pe figura 4.12 este prezentată schematic linia tehnologică de obținere a coloranților din petale de șofrănel, cu evidențierea a cinci puncte de control. Metodele de control ale fluxului tehnologic de producție ale coloranților sunt aplicate pentru protecția calității coloranților prin asigurarea caracteristicilor proceselor tehnologice. Producția coloranților pe baza respectării caracteristicilor prestabilite ale proceselor tehnologice constituie realizarea funcției liniei tehnologice. Este greu de obținut coloranți de calitate, bazându-se doar pe supraveghere și inspecție, funcționalitatea liniei tehnologice fiind un proces fizico-chimic și tehnico-mecanic foarte complex. De aceea, etapele de bază ale fluxului tehnologic trebuie să fie ajustate anume la tehnologia de obținere, elaborată cu prevederea unui realizării unui control strict ai parametrilor programate.

Controlul fluxului tehnologic de producție a coloranților este exemplificat prin simularea matematică a procesului de obținere a coloranților din 50,0 kg de petale de șofrănel de categoria II.



În calitate de materie primă se utilizează petalele de șofrănel, divizate în trei categorii în funcție de starea fiziologică și aspectul acestora.

Categoria I. Prezintă amestecul uniform de petale, care conține predominant petale de culoare roșie în cantități de 90 – 95 % și petale de culoare galbenă în cantități de până la 5,0 – 10,0 %. Astfel de petale sunt cele mai potrivite pentru obținerea colorantului roșu – cartamină, dar din ele poate fi obținut și colorantul galben.

Categoria II. Reprezintă petale de culoare roșie și galbenă în cantități practic egale: circa  $50 \pm 5,0$  % petale de culoare roșie și  $50 \pm 5,0$  % petale de culoare galbenă. Astfel de petale asigură obținerea a doi coloranți, roșu și galben, ambele cu randamente rezonabile.

Categoria III. Din această categorie fac parte petale de culoare galbenă în cantități de 90 – 95 %. Petalele de culoare galbenă sunt utilizate pentru obținerea doar a colorantului galben, datorită faptului, că petalele nu au ajuns la gradul de maturitate, potrivit pentru obținerea cartaminei.

PC1, punctul de control 1, include recepția și verificarea inițială a calității petalelor, urmată de depozitarea și inspecția lor. Inițial se determină categoria petalelor. Se evaluează vizual în procente ponderea petalelor roșii în mostra cu masă de  $10 \pm 1,0$  g.

Depozitarea petalelor. Pentru reducerea umidității petalelor de la  $70 \pm 5,0$  % până la umiditatea de  $10 \pm 2,0$  %, procesul de deshidratare se realizează la temperatura camerei  $20 \pm 2$  °C în strat subțire de petale cu grosimea  $\Delta = 5,0 - 10,0$  cm. Petalele deshidratate se păstrează în stare ambalată pe rafturile depozitului. Durata de depozitare a petalelor în stare ambalată la temperatura aerului de  $18 \pm 2$  °C nu trebuie să depășească termenul de 25 – 30 zile.

Inspecția petalelor. Metoda de apreciere a calității petalelor în cadrul procesului de inspecție are loc prin identificarea petalelor necorespunzătoare și a impurităților. În condiții industriale, analiza petalelor defecte este cea mai rapidă și mai ușor realizabilă metodă este aprecierea ponderii petalelor neconforme, care permite determinarea stării întregului lot. Principiul metodei se bazează pe clasificarea defectelor. Un lot de petale poate avea două defecte din diferite categorii, defecte secundare sau defecte minore. Aceste neconformități nu reduc posibilitatea de procesare a petalelor și nu prezintă risc pentru calitatea produsului finit. Se recomandă aplicarea indicelui de calitate a lotului de petale,  $I_p < 1$ , care demonstrează, că lotul cu petale examinate este de calitate superioară, dacă numărul petalelor defecte este mai mic de 1,0 % (petale decolorate, petale mici).

PC 2, punctul de control 2, include controlul procesului de formare a amestecului din petale și apă și controlul procesului de extracție a pigmentilor din petale.

Controlul procesului de extracție a pigmentilor. Amestecul din petale și apă este tratat cu soluția de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  pentru reglarea valorii pH a sistemului. Obținerea extractului de coloranți din

petale se realizează prin patru cicluri consecutive de extracție, până la decolorarea petalelor. Gradul de decolorare a petalelor se determină cu ajutorul sensorului de lumină în baza de fotodiozi.

Controlul și reglarea temperaturii procesului de extracție a pigmentilor. Pentru a preveni modificări nedorite ale pigmentilor termolabili, s-a stabilit (capitolul 3), că temperatura medie a procesului de extracție trebuie să nu depășească  $20,0 \pm 2,0$  °C.

Prin urmare, a fost necesară elaborarea sistemului de control a procesului de extracție prin reglarea temperaturii în limitele necesare. În acest scop a fost determinată limita de toleranță superioară a temperaturii, LTS și limita de toleranță inferioară a temperaturii, LTI [132].

Conform temperaturii programate  $20 \pm 2$  °C, temperatura maximală nu trebuie să depășească  $T_{\max} = 22$  °C și temperatura inferioară nu trebuie să scadă mai jos  $T_{\inf} = 18$  °C. Variația temperaturii se calculează prin formula 4.15:

$$R = T_{\max} - T_{\min} \quad (4.15)$$

$$R = 22 - 18 = 4^{\circ}\text{C}$$

Datele inițiale pentru aprecierea limitelor de toleranță a temperaturii:  $T_{\text{med}} = 20^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\max} = 22^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\inf} = 18^{\circ}\text{C}$ ; variația temperaturii  $R = 4^{\circ}\text{C}$ .

Calculul limitelor de toleranță, LTS, LTI, se face cu ajutorul următorilor relații:

Limita de toleranță superioară, LTS:

$$\text{LTS} = T_{\text{med}} + AR, \quad (4.16)$$

Coeficientul, A, reprezintă valoarea numerică în funcție de numărul de probe selectate pentru analiză [150]. Pentru cinci determinări a temperaturii pe parcursul a unul ciclu de extracție, coeficientul constituie,  $A = 0,577$ .

$$\text{LTS} = 20 + 0,577 \cdot 4 = 22,3^{\circ}\text{C}$$

Limita de toleranță inferioară, LTI:

$$\text{LTI} = T_{\text{med}} - AR, \quad (4.17)$$

$$\text{LTI} = 20 - 0,577 \cdot 4 = 17,7^{\circ}\text{C}$$

Controlul procesului de separare a extractului de pigmenți de petale. Durata fiecărui ciclu din cele patru cicluri de extracție consecutive se determină prin constatarea faptului stabilirii echilibrului de repartiție a pigmentilor în petale și în faza lichidă, F.L., caracterizat prin constanta de repartiție:  $K_{rep.} = C_{petale} / C_{F.L.}$

După fiecare ciclu de extracție, amestecul alcătuit din petale și extract, se descarcă în decanter pentru separarea fazei solide de faza lichidă. Petalele, de pe care a fost evacuată faza lichidă, se evacuează din decanter în reactor, în care se adaugă 200 L de apă (sau condensat). Ciclurile de extracție / decantare se repetă de 4 ori. La fiecare ciclu amestecul petale-apă se supune agitării la 30 rotații pe minut la temperatura medie de 20 °C.

Volumul total al extractului reprezintă suma volumelor extractelor, care au fost obținute după fiecare ciclu:

$$\Delta V_1 + V_2 + V_3 + V_4 = V_{total}, \quad (4.18)$$

Volumul total al extractului,  $V_{total}$ , constituie de la 700 L până la 740 L, iar concentrația sumară a pigmentilor la această etapă nu depășește 1,6 – 1,7 %.

PC 4 și PC 5, punctele de control 4 și 5, includ: controlul procesului de concentrare a extractului; controlul procesului de formare și sedimentare a colorantului roșu, care prezintă un complex a cartaminei cu celuloză; controlul procesului de separare complexului cartamina – celuloză în stare solidă.

Volumul total al extractului constituie cu concentrația coloranților 1,6 – 1,7 % constituie circa 700 L. Acesta se supune concentrării prin vaporizarea apei. Concentrarea se realizează în evaporatorul rotativ sub vid la temperatura fierberii extractului  $50 \pm 2^\circ\text{C}$ , la presiunea  $P < 10 \text{ kPa}$ . În urma evaporării apei se obține extractul de pigmenți cu concentrația 25,0% (PC 3). Volumul extractului concentrat constituie 46,0 – 47,0 kg. Se programează realizarea controlului modificării concentrației pigmentilor, controlul parametrilor procesului de vaporizarea apei și volumului apei condensate. Cantitatea de apă evaporată în procesul de concentrare a extractului poate atinge 650 L. Apa condensată în cantități de circa 650 L per ciclu complet de producere se utilizează pentru hidratarea petalelor în următorul proces de extracție a pigmentilor, în cadrul ciclurilor de extracție II, III și IV.

Controlul procesului de sedimentare și separare a colorantului roșu. Procesul de separare din faza lichidă a colorantului roșu, cartamina, se realizează prin formarea complexului insolubil cartamina – celuloză. Evaluarea gradului de separare a colorantului cartamina-celuloză din extract

se propune să fie realizată prin utilizarea spectroscopiei UV-Vis sau, și mai simplu, prin verificarea profilului RGB (scăderea critică a componentei R și creșterea componentei G).

Sedimentarea și eliminarea colorantului roșu cartamina – celuloză din mediu lichid se realizează prin centrifugare, timp de 5-10 minute, 5500  $\text{minut}^{-1}$ . După separare, colorantul roșu cartamina – celuloza, se supune deshidratării prin uscarea cu razele IR, la temperatura 60 – 70°C. Umiditatea finală a colorantului deshidratat trebuie să asigure activitatea joasă a apei, care va constitui  $a_w = 0,35 - 0,40$ .

PC 6 și PC 7, punctele de control 6,7, cuprind controlul proceselor de ambalare a coloranților obținuți: complexului cartamina – celuloză în stare solidă, și amestecului de coloranți galbeni, concentrați până la 30,0 – 35,0 % substanțe uscate. La etapa finală se determină concentrația coloranților, se verifică dozarea coloranților și se verifică etanșeitarea ambalajului.

Elaborarea sistemului de producție eficient presupune și asigurarea realizării coloranților alimentari noi în stare ambalată comercial. Există probabilitatea apariției rebutului coloranților roșu și galben în calitate de produse finite, după etapa de ambalare.

În cazul în care la baza calculării probabilității admisibile a rebutului la ambalare se folosește „regula a 3 $\sigma$ ”, probabilitatea apariției rebutului coloranților nu va depăși 0,27% din numărul total de unități de ambalaje. Adică, sistemul de producere funcționează în limitele admise de rebut, dintr-un lot de 10000 de unități maximum 27 unități au defecte de ambalare.

#### **Concluzii la capitolul 4**

S-a demonstrat că mecanismul procesului de difuziune a pigmentilor din petale corespunde legii exponențiale și se desfășoară în conformitate cu prima lege lui Fick. S-a elaborat relația matematică (4.7), care descrie procesul de extracție a pigmentilor din petale. Procesul de extracție a pigmentilor prezintă funcție a raportului dintre coeficientul de difuziune, D, și coeficientul de transfer,  $\beta$ , exprimat prin coeficientul de extracție a pigmentilor, k.

Prin modelarea cinetică a procesului de extracție a pigmentilor a fost elaborată relația matematică de determinare a duratei procesului de extracție a pigmentilor din petale la temperatura constantă  $t = 20 \pm 2,0^\circ\text{C}$ . Abaterea dintre datele prognozate și datele experimentale a duratei procesului de extracție variază în limitele 3,0 – 5,0 %.

Utilizând modelele matematice elaborate, și datele experimentale, a fost demonstrat, că randamentul maximal al pigmentilor în condiții industriale constituie cel puțin 80 – 85% și poate fi atins prin realizare a nu mai puțin de patru cicluri consecutive de extracție.

Pornind de la conceptul abordării sistemice, a fost elaborat sistemul de producție a coloranților galben și roșu din petale de șofrănel cu proprietăți fizico-chimice programate.

Sistemul de producție a coloranților include trei elemente de bază: materia primă; linia tehnologică de fabricație și sistemul de control al fluxului tehnologic de producție.

În cadrul sistemului de producție a fost elaborată tehnologia generală și linia tehnologică de fabricație a coloranților galben și roșu. Linia tehnologică include două fragmente:

- fragmentul I, care asigură procesarea petalelor și obținerea extractului de coloranți;
- fragmentul II, care asigură procesarea extractului și obținerea a doi coloranți de natură calconă galben și roșu.

A fost demonstrat, că tehnologia elaborată de obținere a coloranților este fezabilă din punct de vedere economic deoarece nu necesită un consum înalt de energie. Conform estimărilor, consumul pentru obținerea a unui kilogram de coloranți constituie 156,4 kJ/kg.

## **5. DIRECȚII POSIBILE DE UTILIZARE A COLORANTULUI GALBEN DIN PETALE DE ȘOFRĂNEL ÎN TEHNOLOGIA PRODUSELOR ALIMENTARE**

### **5.1. Restricțiile de utilizare a coloranților sintetici**

Unul din dezavantajele utilizării coloranților sintetici constă în necesitatea respectării restricțiilor, elaborate de organele internaționale și naționale.

Indicele general de utilizare a aditivilor alimentari sintetici, numit Doza Zilnică Acceptabilă (DZA) se bazează pe cantitatea colorantului sintetic, care este inofensivă pentru organismul uman și este determinată de organele competente a FAO/OMS [24].

Doza zilnică acceptabilă este cantitatea de colorant sintetic, consumat zilnic cu alimente sau băuturi, pe parcursul vieții, care nu prezintă riscuri pentru sănătatea consumătorului. Doza zilnică acceptabilă se exprimă prin cantitatea colorantului sintetic în miligrame și raportată la 1,0 kg de masă a corpului uman, mg/kg. Indicele DZA a devenit un criteriu de bază, care apreciază concentrația coloranților sintetici în produsele alimentare. Utilizarea coloranților sintetici prevede, că în cazul în care adăugarea colorantului sintetic introdus conform indicelui DZA, nu asigură formarea efectului senzorial necesar, atunci utilizarea acestui colorant se interzice.

Conform stipulărilor ale comitetului Codex Alimentarius, concentrația maximală a tartrazinei și azorubinei în produsele alimentare este admisă în doze de până la 100 – 200 mg/kg, ceea ce corespunde indicelui DZA. În general, se admite utilizarea în produsele alimentare a cantităților foarte mici de alți coloranți sintetici, circa 0,01 – 0,02 % din masa produsului.

Este evident, că înlocuirea completă a coloranților sintetici cu coloranți naturali în prezent este imposibilă. Din lista coloranților sintetici, admiși în Republica Moldova, au fost selectați patru coloranți de culoare galbenă și roșie, care vor putea fi înlocuiți cu coloranți naturali din petale de șofrănel. Acești coloranți sintetici au fost selectați în calitate de candidați pentru înlocuire din cauză, că sunt toxici pentru consumatori. În tabelul 5.1 sunt prezentați coloranții sintetici selectați și aria lor de utilizare în compoziții alimentare.

**Tabelul 5.1. Lista coloranților sintetici programați pentru înlocuire cu coloranți naturali din petale de șofrănel**

<b>Numărul E</b>	<b>Denumirea colorantului</b>	<b>DZA, mg/kg</b>	<b>Alimente, în care este admisă utilizarea colorantului</b>
<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
E 102	Tartrazina	7,5	Gume de mestecat, jeleuri, gemuri, marmelade, budinci, iaurturi, pește conservat, băuturi răcoritoare (Fanta)

1	2	3	4
E 110	Galben de amurg FCF	2,5	Produse de brutărie, dulciuri, înghețată, băuturi alcoolice și răcoritoare
E 122	Azorubina (în prezent interzisă pe teritoriul Uniunii Europene)	4,0	Iaurturi, jeleurilor, gemuri, conserve, rulade, sosuri, dulciuri, băuturi alcoolice
E 124	Ponceau 4R (este recunoscut oficial cancerigen)	4,0	Gemuri, conserve, rulade, sosuri, dulciuri, băuturi

Nota: DZA – doza zilnică acceptabilă

## 5.2. Principii de utilizare a coloranților naturali din petale de șofrănel în compoziții alimentare

Pentru fabricarea unui produs alimentar cu utilizarea coloranților calconece, obținuți în cadrul tezei, există necesitatea elaborării unei tehnologii modernizate de fabricație a alimentului respectiv. Utilizarea eficientă a coloranților calconece necesită aprecierea puterii de colorare în compozițiile alimentare și determinarea stabilității acestor coloranți în funcție de tehnologia de fabricare a fiecărui produs alimentar.

Criteriu de bază pentru utilizarea coloranților naturali, care sunt considerați inofensivi, este capacitatea lor de a colora compozițiile alimentare și de a ameliora calitatea senzorială.

Coloranții naturali se adaugă în alimente conform principiului *quantum satis*, cantitatea adăugată de facto nefiind limitată din punct de vedere legislativ. Coloranții obținuți în cadrul prezentei teze pot fi utilizați într – o cantitate nelimitată, care asigură formarea culorii dorite ale produselor alimentare.

Indicele de bază ale capacității coloranților de a colora reprezintă puterea de colorare, care caracterizează concentrația minimală a colorantului, exprimată în grame de colorant, dizolvat într – un litru de apă distilată cu valoarea pH – lui de la 5,5 până la 7,0, la temperatura de 20°C, care asigură alimentului culoarea necesară. Puterea de colorare se exprimă în grame de colorant per un litru de produs lichid, g/L sau per kilogram de produs solid g/kg.

Indicele puterii de colorare se utilizează pentru prepararea etalonului de culoare ori pentru aprecierea dozei de colorant, care se introduce în compoziția alimentului, pentru a crea efectul cromatic necesar. În mod general, set de etaloane de culoare reprezintă trei soluții de același colorant, dar de concentrații diferite, care au culoare slab exprimată, culoare medie și culoare pronunțată. Pe baza setului etalon se apreciază culoarea posibilă a alimentului și doza de colorant, care asigură culoarea necesară.

Alegerea concentrației optime de colorant este oportun de realizat reieșind din următoarele considerente. Densitatea optică (absorbanta) a sistemelor suficient de colorate cu grosimea de

1 cm, se încadrează în limitele de la 0,2 până la 2,0. Soluțiile cu valorile densității optice mai mici de 0,2 vor avea nuanțe sure, nedeterminabile. Culoarea sistemelor cu densitatea optică peste 2,0 va fi atât de intensă, că adăugarea excesului de colorant nu va produce schimbarea vizibilă a intensității culorii. Totodată, produsele „prea colorate”, provoacă la consumatori un efect invers: de neîncrederea în calitatea și siguranța produsului (figura 5.1).

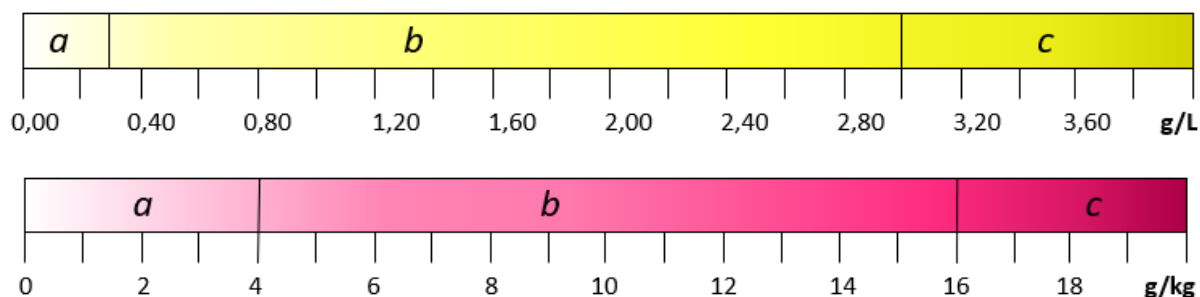
Pentru colorantul galben, care este foarte bine solubil în apă, aprecierea valorilor optime ale concentrațiilor se face ușor prin utilizarea legii Beer-Lambert (ec. 3.1).

S-a demonstrat experimental, că valoarea coeficientului molar de extincție a colorantului galben, calculat cu referința la precartamina, este de  $16500 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pentru pH egal cu 5,0 (figura 3.10). Astfel, va fi calculată masa colorantului într-un kilogram de produs:

$$m = \frac{A}{\epsilon \cdot l} \cdot M(\text{precartamina}) = \frac{A * 957 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,05 \text{ cm} \cdot 16500 \text{ L cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 1,16 \cdot A, \quad (5.1)$$

Astfel, masa colorantului galben, care corespunde cu densitățile optice, A, de la 0,2 până la 2,0, se va încadra în valorile maselor de la 0,116 până la 1,16 g/L. Ținând cont de rotunjirea rezonabilă, intervalul estimativ de concentrații a colorantului galben pentru diferite produse alimentare consistente se va încadra estimativ în limitele de la 0,24 până la 2,4 g/L (figura 5.1).

Pornind de la valoarea coeficientului molar de extincție  $3800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  pentru cartamină (figura 3.11) și ponderea cartaminei în complex cartamina-celuloză, care constituie de la 10 până la 25%, obținem, că pentru colorarea cu roșu, este nevoie de cantitate complexului cartamină - celuloză, care este aproximativ de 5 – 10 ori mai mare, decât în cazul colorantului calconic galben. Această concentrație se încadrează în limitele de la 4 până la 16 g/kg produs solid (figura 5.1).



**Fig. 5.1. Scările utilizării coloranților galben și roșu: a – produsul colorat insuficient; b – culorile optime ale produsului, corespunzătoare cu cantitățile rezonabile ale coloranților; c – cantitățile neraționale ale coloranților**



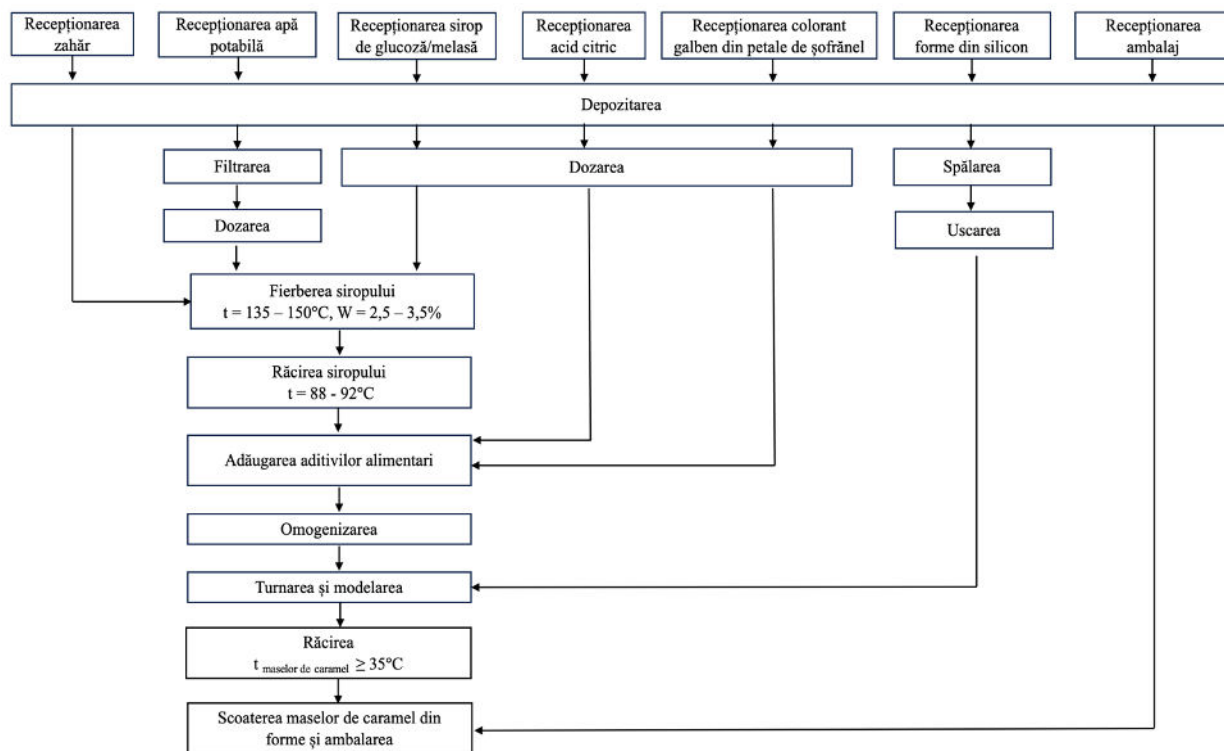
Coloranții de natură calconă pot fi utilizați pentru corectarea culorii compozițiilor alimentare cu culoarea inițială galbenă sau roșie, și, de asemenea, pentru formarea nuanței dorite a compozițiilor alimentare de culoare inițială albă, ori a băuturilor inițial incolore și transparente.

Cantitatea colorantului, necesară pentru formarea culorii programate a unei compoziții alimentare, depinde de mai mulți factori. În primul rând, cantitatea va fi influențată de proprietățile colorantului și de starea alimentului: saturația culorii inițiale, textura alimentului, compoziția chimică și efecte de copigmentare, tehnologia de fabricație sau tehnologia de preparare și altele.

În funcție de tehnologia de fabricație a produsului alimentar, doza necesară de colorant poate fi introdusă în procesul de formare a compoziției alimentului sau la etapa finală de producere.

### 5.3. Utilizarea colorantului galben din petale de șofrănel în tehnologia de fabricare a maselor de caramel

Pentru studiul posibilității de utilizare a colorantului galben din petale de șofrănel în fabricarea maselor de caramel, au fost utilizate tehnologiile, bazate pe utilizarea a trei anticristalizatori: sirop de glucoză, melasă și izomalt. Etapele de procesare a materiei prime sunt prezentate pe figura 5.2.



**Fig. 5.2. Schema-bloc de fabricare a maselor de caramel cu utilizarea colorantului galben din petale de șofrănel pe bază de sirop de glucoză și melasă**

După amestecarea zahărului, apei potabile, siropului de glucoză sau melasei, masa obținută a fost omogenizată până la fierberea amestecului până la temperatura 150°C și umiditatea de maximum 4 %. Apoi siropul a fost răcit până la temperatura de până la 92°C și în acest amestec au fost adăugați aditivii alimentari în ordinea următoare: acidul citric și colorantul galben din petale de șofrănel cu concentrații de 0,2; 0,3; 0,4 și 1,0% și bine s-a omogenizat. După amestecarea masei pregătite și căpătării probelor de caramel cu culoare omogenă, s-a efectuat procesul de turnare și modelare a maselor de caramel în forme din silicon pentru a le da aspectul și forma dorită. Apoi mostrele de caramel au fost ambalate și depozitate la temperatura de  $18 \pm 1^\circ\text{C}$  și umiditatea relativă a aerului de  $75 \pm 1\%$  [152].

Tehnologia de fabricare a maselor de caramel pe bază de izomalt s-a deosebit de tehnologia de fabricare a maselor de caramel pe bază de sirop de glucoză sau melasă. Diferența a fost în faptul, că la fabricarea caramelei pe bază de izomalt în rețetă a fost exclusă prezența zahărului și temperatura de fierbere a atins până la  $170 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### 5.3.1. Determinarea indicilor de calitate a maselor de caramel

Pentru probele maselor de caramel fabricate, au fost determinați indicatorii de calitate, pentru a estima, care este cel mai potrivit anticristalizator pentru fabricarea maselor de caramel și concentrația optimă de colorant galben din petale de șofrănel.

Conținutul de apă este un factor important pentru fabricarea produselor de cofetărie. Acest factor influențează parametrul limitativ al timpului de depozitare, influențând asupra perioadei de valabilitate a produsului finit. Rezultatele conținutului de apă în probele fabricate sunt prezentate în tabelul 5.2.

Pentru a oferi maselor de caramel un gust acru plăcut, la etapa fabricării în masele de caramel se adaugă cantități reglementate de acizi alimentari: citric, tartric sau malic. Cel mai des este utilizat acidul citric, care pe lângă rolul de formare a valorii pH-lui potrivit, asigură funcționarea eficientă a coloranților adăugați, valorile acidității a probelor de caramel fabricate sunt prezentate în tabelul 5.2.

**Tabelul 5.2. Proprietățile fizico-chimice a maselor de caramel**

Probele de caramel	Indicatori			
	Umiditatea, %	Aciditatea, grade	Cenușă, %	Forța de formare a texturii, N
1	2	3	4	5
Cu sirop de glucoză				
Proba-martor	$8,99 \pm 0,17$	$7,2 \pm 1,1$	$0,20 \pm 0,01$	5500
0,2% YFDS	$8,41 \pm 0,16$	$8,9 \pm 1,6$	$0,22 \pm 0,01$	5500

Continuarea tabelului 5.2

	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
0,3% YFDS	7,35 ± 0,14	9,6 ± 1,9	0,22 ± 0,01	5500
0,4% YFDS	6,12 ± 0,12	10,7 ± 2,3	0,23 ± 0,01	2400
1,0% YFDS	3,70 ± 0,08	11,4 ± 2,6	0,27 ± 0,01	1800
Tartrazina	8,89 ± 0,17	8,92 ± 1,6	0,30 ± 0,02	3250
Cu izomalt				
Proba-martor	12,06 ± 0,22	8,2 ± 1,4	0,20 ± 0,01	2600
0,2% YFDS	3,45 ± 0,07	9,2 ± 1,7	0,20 ± 0,01	5500
0,3% YFDS	3,33 ± 0,07	9,2 ± 1,7	0,20 ± 0,01	4500
0,4% YFDS	2,95 ± 0,06	9,3 ± 1,8	0,30 ± 0,02	5000
1,0% YFDS	2,51 ± 0,05	10,3 ± 2,2	0,30 ± 0,02	5500
Tartrazina	5,66 ± 0,11	9,1 ± 1,7	0,35 ± 0,02	5500
Cu melasa				
Proba-martor	14,07 ± 0,25	8,0 ± 1,3	0,13 ± 0,01	4000
0,2% YFDS	8,7 ± 0,16	8,6 ± 1,5	0,14 ± 0,01	6000
0,3% YFDS	7,62 ± 0,15	8,6 ± 1,5	0,14 ± 0,01	5000
0,4% YFDS	0,79 ± 0,02	9,1 ± 1,7	0,27 ± 0,01	3500
1,0% YFDS	0,61 ± 0,02	9,51 ± 1,9	0,31 ± 0,02	5500
Tartrazina	9,55 ± 0,18	8,3 ± 1,4	0,33 ± 0,02	5000

Din tabelul 5.2 se observă, că odată cu creșterea concentrației de colorant galben din petale de șofrănel, valoarea indicelui de aciditate se mărește în toate seriile fabricate. Această creștere are un caracter lent și poate fi explicată prin faptul, că precartamina din compoziția colorantului galben conține grupa carboxilică acidă. Totodată, valorile acidităților se încadrează în limitele admise de 7,1 – 16,0 grade de aciditate pentru toate probele. Cele mai mari abateri de la proba-martor și de la proba cu tartrazină se obțin pentru probele de caramel cu 1,0% de YFDS. Trebuie de menționat, că cantitatea de 1% de colorant natural prezintă un exces foarte mare față de valorile optime programate (figura 5.1).

Conținutul de umiditate (tabelul 5.2) în probele maselor de caramel scade considerabil cu creșterea conținutului de colorant galben natural adăugat. Acest efect poate apărea ca urmare a creșterii acidității probelor, care, la rândul său, influențează asupra ușurinței eliminării apei libere la etapele finale ale formării maselor de caramel. Astfel, umiditatea scade cu doar aproximativ 0,1% pentru sirop de glucoză, cu aproximativ 50% pentru izomalt și cu aproximativ 30% pentru melasa. Scăderea neuniformă a umidității probelor cu tartrazină față de martorii corespunzători, poate fi un indiciu, că influența colorantului natural asupra umidității de asemenea are un caracter întâmplător.

Conținutul de cenușă (tabelul 5.2) în probele cu 0,1-0,3% colorant natural nu depășește valoarea admisibilă 0,2% cenușă, pentru toate tipurile de caramel, iar în probele cu concentrația de 0,4% și 1,0% de YFDS conținutul de cenușă este necorespunzător, la fel, și în probele cu tartrazină.

În urma analizei durității caramelelor pe bază de sirop de glucoză la proba-martor (figura A3.1), probele cu conținut de 0,2% și 0,3% YFDS, forța ajunge la valori de 5500 N (figurile A3.2, A3.3), probele cu conținut de 0,4% YFDS și 1,0% YFDS au avut valori de 2400 și 1800 N (figurile A3.4, A3.5), iar forța la proba cu tartrazină ajunge la valoarea de 3250 N (figura A3.6). Din analiza valorilor înregistrate pentru toate tipurile de caramel rezultă, că sporirea cantității colorantului adăugat nu contribuie definitiv la formarea de forță. Totodată, în probele de caramel cu 0,4% YFDS și 1,0% YFDS se observă apariția fracturabilității.

La masele de caramel pe bază de izomalt valorile de formare a durității se încadrează în intervalul de 4500-5500 N, excepție fiind proba martor cu valoarea de 2600 N (figura A4.1). Totodată, adaosul de YFDS influențează forța de formare a durității maselor de caramel, iar izomaltul contribuie la formarea durității acestora, în comparație cu siropul de glucoză. Fracturabilitatea este foarte mică la toate probele analizate (figurile A4.2-A4.6).

Pentru probele maselor de caramel pe bază de melasă s-au înregistrat valorile formării a forței în intervalul de la 3500 până la 6000 N. Acest lucru demonstrează, că valoarea durității este maximă la acest tip de caramel (figurile A5.1- A5.6). Comparativ cu siropul de glucoză și izomalt, caramelă pe bază de melasa posedă o duritate mai mare. Acest lucru este observat anume la proba martor, având valori de 3500 N. Conținutul de colorant nu influențează asupra formării durității masei de caramel. Fracturabilitatea la masele de caramel pe bază de melasă este mai bine eximentiată. În acest tip de caramel, punctul de scădere a forței în timpul primei compresii a produsului de către sondă este practic similar pentru toate probele a maselor de caramel.

Conținutul de zaharuri reducătoare prezintă un indicator de calitate important în fabricarea maselor de caramel, acest conținut influențează higroscopicitatea produselor de cofetărie, iar produsele de descompunere profundă a zaharurilor reducătoare duc la formarea culorii brune. Rezultatele determinării zaharurilor reducătoare sunt prezentate în tabelul 5.3.

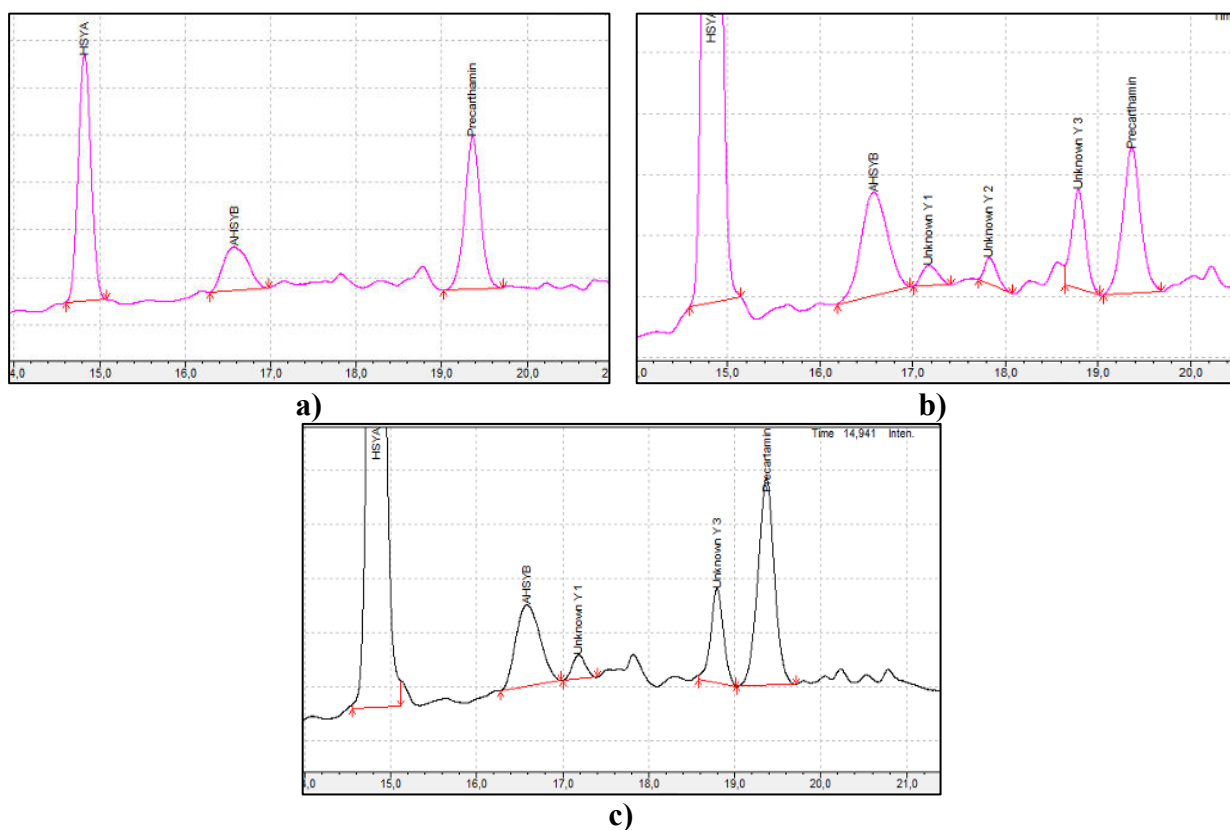
**Tabelul. 5.3. Conținutul zaharurilor reducătoare în probele maselor de caramel pe bază de sirop de glucoză**

Probele de caramel analizate	Volumul soluției, utilizat pentru titrare, cm <sup>3</sup>	Conținutul zaharurilor reducătoare, %
Sirop de glucoză	1,05	22,8
Cu 0,2% YFDS	1,0	21,7
Cu 0,3% YFDS	1,0	21,7
Cu 0,4% YFDS	0,98	21,2
Cu 1,0% YFDS	0,96	20,8
Cu tartrazina	0,96	20,8

Rezultatele probelor analizate (tabelul 5.3) demonstrează, că adaosul de colorant natural, YFDS, nu influențează semnificativ conținutul zaharurilor reducătoare. În toate probele maselor de caramel valorile zaharurilor reducătoare s-au încadrat în limitele stabilite,  $23 \pm 2\%$ , de Hotărârea Guvernului nr. 204 cu privire la aprobarea Reglementării tehnice “Produse de cofetărie” [153].

### 5.3.2. Indicii de culoare și stabilitatea colorantului galben în masele de caramel

Experimentul de identificare a calconelor în masele de caramel a fost realizat peste trei săptămâni după fabricarea maselor de caramel în scopul determinării stabilității componentelor colorantului natural, YFDS, în produsul alimentar. Probele de caramel cu masa a câte 0,5 grame au fost dizolvate în 4,5 mL apă distilată; soluțiile obținute au fost filtrate prin filtru PES cu diametrul porilor 0,22 microni și imediat cromatografiate conform metodei HPLC-1B (tabelul 2.2). Cromatogramele obținute sunt prezentate în figura 5.3.



**Fig. 5.3. Cromatogramele picurilor maselor de caramel pe baza de sirop de glucoză (a), izomalt (b) și melasă (c)**

Rezultatele experimentale a determinării ariilor picurilor și a conținutului de calcone din YFDS sunt prezentate în tabelul 5.4.

**Tabelul 5.4. Ariile picurilor calconelor colorantului galben din masele de caramel**

Calcona	M, g/mol	R <sub>T</sub> , min	Aria, %
Sirop de glucoză			
HSYA	612,5	14,822	144
AHSYB	1044,9	16,571	48
Precartamina	956,8	19,361	108
Izomalt			
HSYA	612,5	14,827	207
AHSYB	1044,9	16,578	36
Precartamina	956,8	19,366	33
Melasa			
HSYA	612,5	14,831	210
AHSYB	1044,9	16,584	27
Precartamina	956,8	19,369	45

Conform rezultatelor, prezentate în tabelul 5.4, peste trei săptămâni de la producere, toate probele de caramel conțin trei calcone: hidroxisafflor galben A, anhidrosafflor galben B și precartamina, care predomină în amestec. Datele obținute demonstrează, că parametrii proceselor tehnologice de fabricare, tipul anticristalizatorului și durata de depozitare nu provoacă degradări semnificative ale calconelor din YFDS în masele de caramel.

### 5.3.3. Influența anticristalizatorului asupra parametrilor cromatici a maselor de caramel

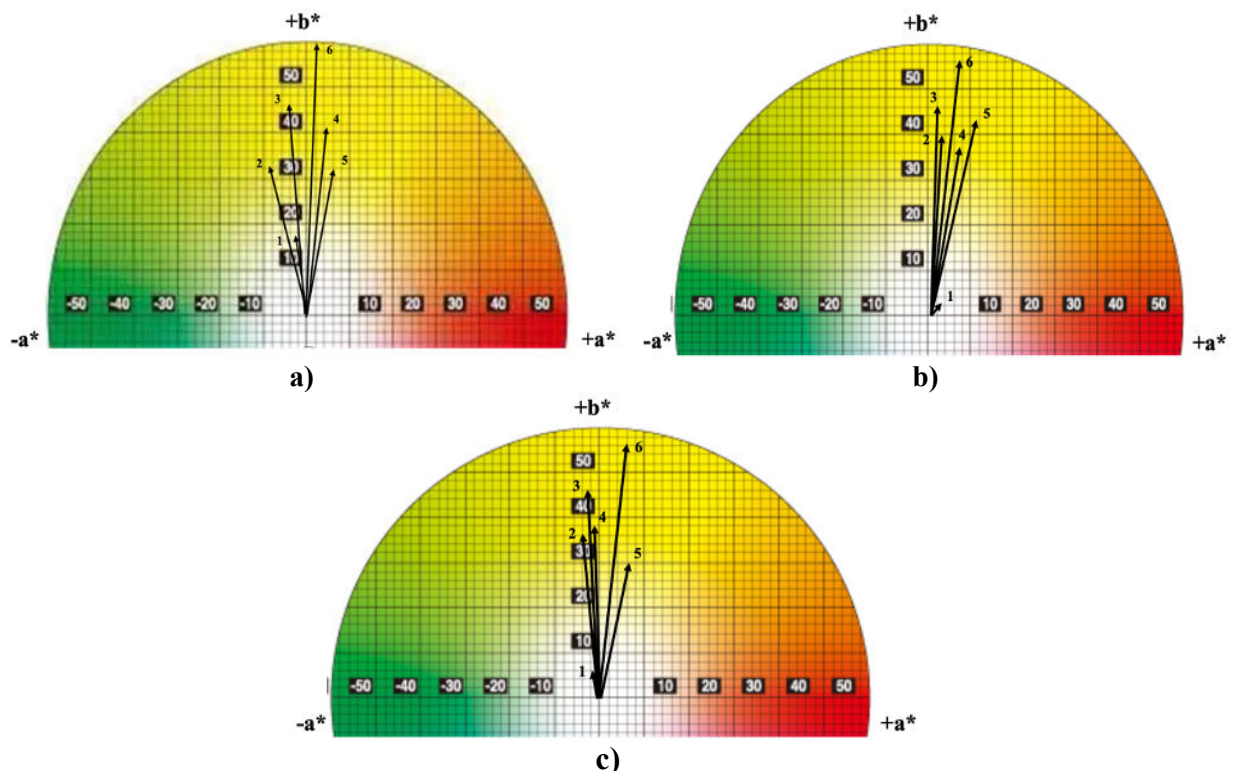
Parametrii de culoare a maselor de caramel s-au înregistrat cu dispozitivul Chroma Meter CR-400 prin fotografierea probelor maselor de caramel. Valorile cromatice înregistrate instrumental prin metoda CIELab au fost transformate în valorile cromatice RGB, ceea ce permite reproducerea culorii respective în interface-ul standard al Microsoft Office. Nuanțele de culoare a componentelor RGB sunt prezentate în tabelul 5.5.

**Tabelul 5.5. Valorile RGB și culoarea obținută a maselor de caramel**

Proba de caramel analizată	Valoarea medie componentei R	Valoarea medie componentei G	Valoarea medie componentei B	Culoarea digitalizată
1	2	3	4	5
Sirop de glucoză				
Proba – martor	131	121	89	
0,2% YFDS	134	131	52	
0,3% YFDS	155	139	27	
0,4% YFDS	135	89	14	
1,0% YFDS	123	80	23	
Tartrazina	179	141	0	
Izomalt				
Proba – martor	132	120	87	
0,2% YFDS	128	98	20	
0,3% YFDS	147	106	16	
0,4% YFDS	155	109	29	
1,0% YFDS	152	89	18	

1	2	3	4	5
Tartrazina	180	124	7	
Melasa				
Proba – martor	130	122	99	
0,2% YFDS	132	111	29	
0,3% YFDS	151	133	26	
0,4% YFDS	129	103	23	
1,0% YFDS	102	63	23	
Tartrazina	179	141	0	

Valorile prezentate în tabelul 5.5 confirmă utilitatea modelului RGB pentru descrierea parametrilor cromatici a sistemelor alimentare. Pentru toate probele, indiferent de agentul de anticristalizare utilizat, se observă scăderea bruscă a componentei G, când conținutul de YFDS este egal cu 1,0%. Corelația cea mai bună numerică între proba cu tartrazină și probele cu YFDS se observă pentru concentrația colorantului natural egală cu 0,3%. Această observație se referă la toate tipurile de caramel, indiferent de agent de cristalizare utilizat.



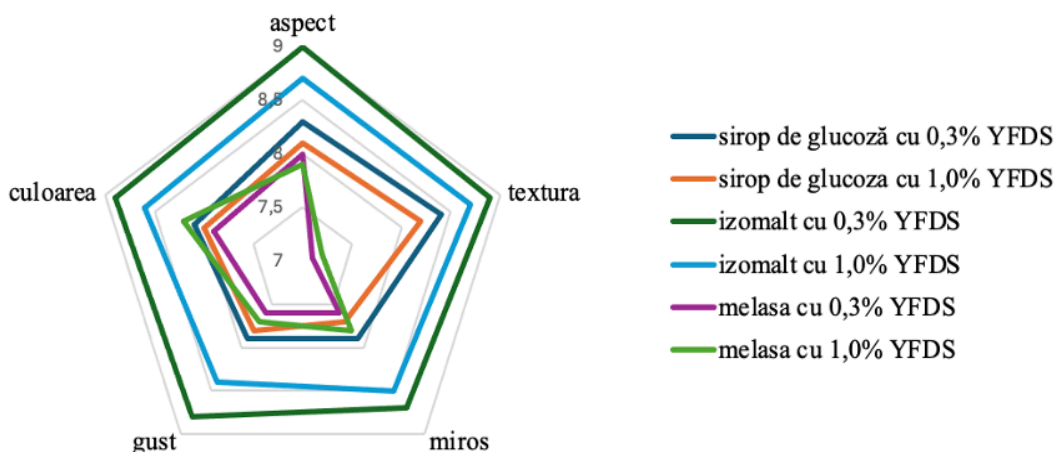
**Fig. 5.4. Profilurile cromatice ale maselor de caramel pe bază de: a) sirop de glucoză; b) izomalt; c) melasa în coordonatele CIELab**

Din figura 5.4 se observă, că toate probele martor a maselor de caramel sunt poziționate cel mai aproape de intersecția axelor (punctele 1) și se referă la nuanțele de culoare „gri”. Masele de caramel cu conținut de colorant natural și pe bază de colorant sintetic tartrazina, se regăsesc în

coordonatele culorii galbene a sistemului CIELab, în funcție de cantitatea de colorant natural adăugat. Probele cu adaos de colorant sintetic (punctele 6) sunt poziționate în vârful profilului, având cea mai mare valoare a coordonatei galbene +b\*. Probele maselor de caramel cu conținut de 0,4 și 1,0% colorant natural sunt poziționate în partea profilului cu nuanța culorii oranj, ceea ce încă odată confirmă, că concentrația optimă pentru utilizarea colorantului în masele de caramel trebuie să constituie nu mai mult de 0,3% (punctele 3).

#### 5.3.4. Caracteristicile senzoriale a maselor de caramel

Analiza senzorială a probelor maselor de caramel a fost efectuată pe baza scării de 9 puncte de către comisia, alcătuită din șapte evaluatori. Pentru analiză s-au propus masele de caramel cu adaos de colorant galben, YFDS, în concentrații de 0,3 % și 1,0 % față de masa zahărului (figura 5.5).



**Fig. 5.5. Diagrama de profil a maselor de caramel cu adaos de 0,3% și 1,0% colorant galben din șofrănel**

Toate probele au avut textură fină, iar mirosul a fost caracteristic caramelei. Analiza rezultatelor diagramei de profil (figura 5.5), a demonstrat, că masele de caramel pe bază de izomalt au obținut cel mai mare punctaj de 8,86 și 8,58 din 9 puncte. Acest fapt, probabil, se datorează însăși izomaltului, care, conform datelor CIELab, contribuie foarte mult la luminozitatea înaltă a culorii produsului finit.

Masele de caramel pe bază de sirop de glucoză au obținut un punctaj mediu de 8,12 și 7,94 puncte. Cel mai mic punctaj a fost acordat maselor de caramel pe bază de melasă, acesta fiind de 7,68 și 7,76 puncte. Obținerea punctajului minim a maselor de caramel pe bază de melasă a fost



influențată de valoarea scăzută a indicelui de textură. Probele de caramel pe bază de melasă de asemenea au prezentat dificultate la evaluarea tactilă din cauza lipiciozității la atingere.

Analiza rezultatelor demonstrează, că concentrația optimă de colorant galben din petale de șofrănel constituie 0,3%, dar în calitate de anticristalizator cel mai potrivit pentru fabricarea maselor de caramel prezintă izomaltul. Însă colorantul natural din petale de șofrănel nu influențează selectarea anticristalizatorului. Cel mai mare punctaj a probelor maselor de caramel pe bază de izomalt a fost obținut datorită proprietăților proprii.

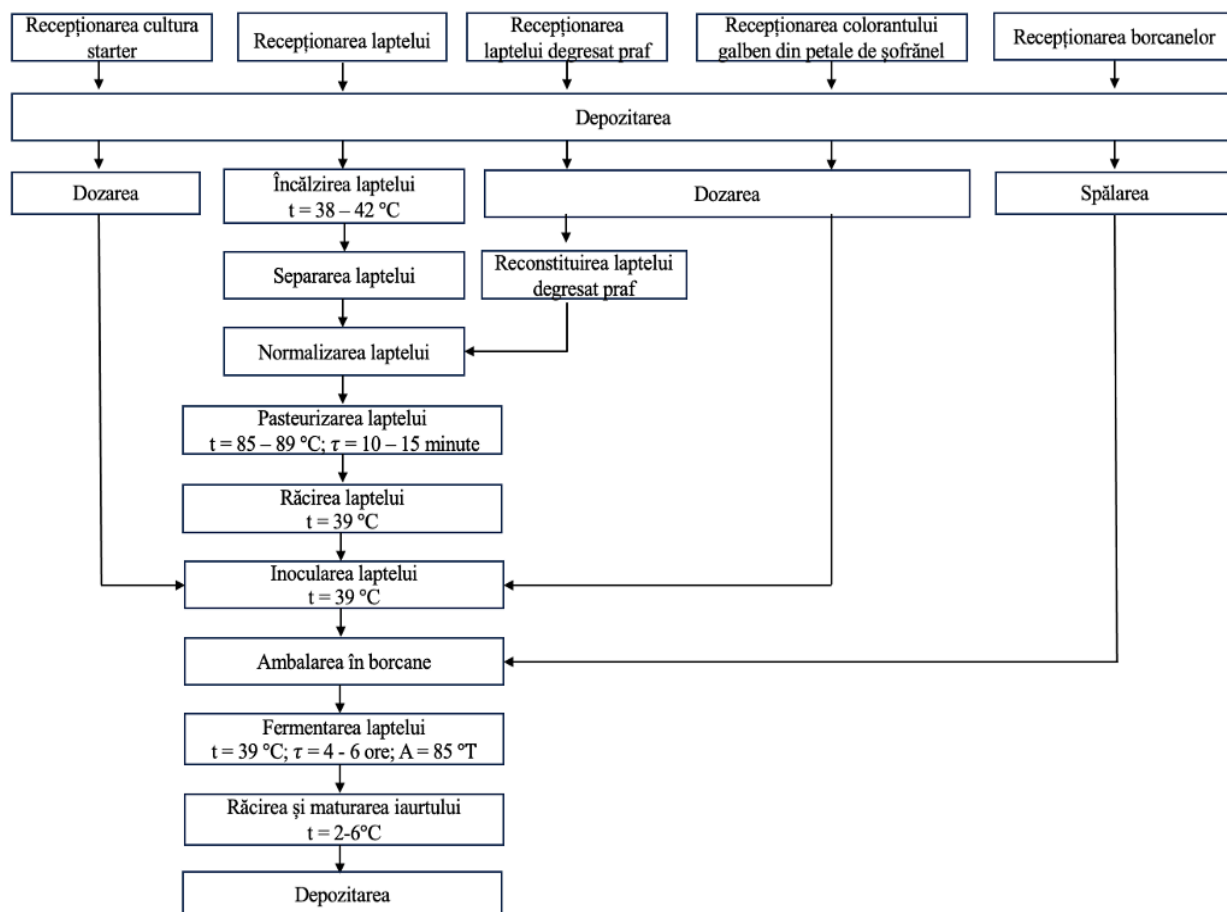
#### 5.4. Utilizarea colorantului galben în tehnologia de fabricare a iaurtului

Pentru a studia posibilitatea de încorporare a colorantului galben în unele produse lactate, a fost realizat studiul stabilității colorantului în compoziția iaurtului pe perioada de depozitare. Rezultatele obținute pot servi drept bază pentru dezvoltarea unei strategii eficiente pentru fabricația a gamei largi de produse lactate cu adaos de coloranți naturali. Iaurtul a fost obținut din materii prime, descrise în tabelul 5.6.

**Tabelul 5.6. Materiile prime pentru fabricarea iaurtului**

<b>Materiile prime</b>	<b>Consumul de materii prime pentru 100 kg de produs, kg</b>
Lapte cu conținut de grăsime 2,6%	97,8
Lapte degresat praf, %	2,0
Cultura starter	1
Colorant galben din șofrănel	0,1 – 0,4

Probele de iaurt au fost obținute, utilizând metoda termostat. Compoziția pentru obținerea iaurtului a fost preparată din lapte cu conținutul de grăsime 2,6%, lapte degresat praf și colorant natural galben din petale de șofrănel (0,1; 0,2; 0,3 și 0,4% (g/v)). Amestecul standartizat a fost filtrat, apoi pasteurizat la temperatura de  $92 \pm 2^\circ\text{C}$  timp de până la 8 minute. După pasteurizare amestecul a fost răcit până la temperatura  $42 \pm 2^\circ\text{C}$  și însămânțat cu cultură starter pentru iaurt, apoi ambalat în borcane din sticlă. Probele ambalate au fost supuse termostatării la temperatura  $41 \pm 2^\circ\text{C}$  până la formarea coagulului cu aciditatea titrabilă de până la  $85^\circ\text{T}$ , apoi au fost răcite în frigider până la temperatura de  $4 \pm 2^\circ\text{C}$  și depozitate la aceeași temperatură timp de 28 zile (figura 5.6).



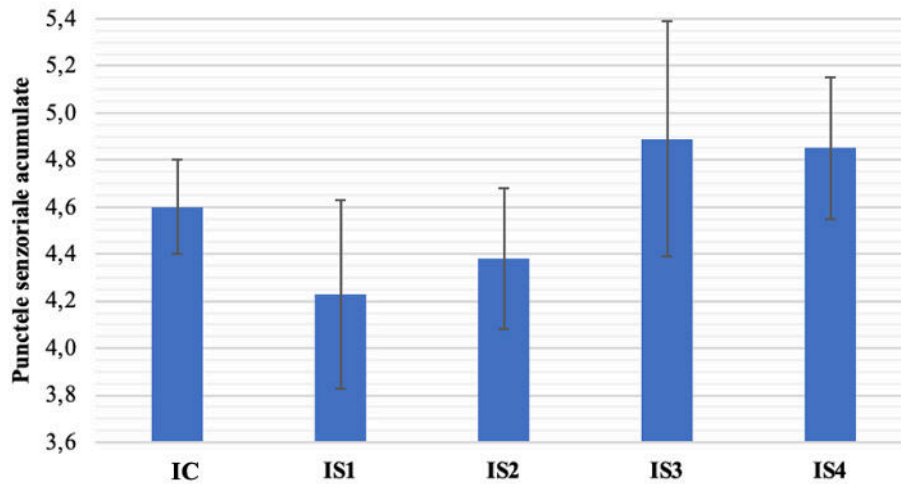
**Fig. 5.6. Schema-bloc de fabricare a iaurtului cu adaos de colorant galben din petale de șofrănel**

Probele de iaurt au fost analizate la diferite perioade de depozitare (0, 3, 7, 14, 21 și 28 zile) pentru a determina evoluția caracteristicilor senzoriale, proprietăților fizico-chimice și a stabilității culorii iaurtului.

#### ***5.4.1. Caracteristicile senzoriale și proprietățile fizico-chimice ale probelor de iaurt***

Analiza senzorială ale probelor de iaurt cu adaos de colorant galben din petale de șofrănel a fost efectuată în baza scării din 5 puncte de către comisia de 7 evaluatori instruiți (figura 5.7). Notele obținute pentru probele IS1-IS4 permit să concluzionăm, că adăugarea colorantului galben din petale de șofrănel asigură culoarea atractivă a iaurtului.

Rezultatele analizei senzoriale au demonstrat, că toate probele de iaurt au avut un coagulum de consistență fermă, cu aspect de porțelan la rupere, fără eliminare de zer. Rezultatele obținute corelează cu datele obținute de Machewad și colaboratorii [86], care au utilizat colorantul galben, obținut din petale de șofrănel pentru fabricarea înghețatei.



**Fig. 5.7. Evoluția proprietăților senzoriale a iaurtului cu colorant galben din petale de șofrănel**

Notă: IC: iaurt clasic (proba martor); IS1 – IS4: probele de iaurt cu adaos de YFDS cu concentrații de la 0,1 până la 0,4% (g/v)

A fost important de constatat, că cantitățile adăugate de colorant galben din petale de șofrănel nu modifică substanțial proprietățile fizico-chimice ale probelor de iaurt.

Rezultatele determinării parametrilor fizico-chimice sunt prezentate în tabelul 5.7.

**Tabelul 5.7. Proprietățile fizico-chimice ale probelor de iaurt**

Indicatorii	IC	IS1	IS2	IS3	IS4
Substanța uscată totală, %	11,7 ± 0,1	11,8 ± 0,1	11,9 ± 0,2	12,0 ± 0,2	12,1 ± 0,2
Grăsime, %	3,00 ± 0,11	2,97 ± 0,10	2,96 ± 0,09	2,96 ± 0,09	2,96 ± 0,09
pH	4,40 ± 0,03	4,41 ± 0,03	4,46 ± 0,03	4,48 ± 0,03	4,44 ± 0,03
Vâscozitatea, Pa·s	3,31 ± 0,17	3,90 ± 0,20	3,84 ± 0,19	3,93 ± 0,20	3,97 ± 0,18
Indicele de sinereză, %	70,86 ± 0,71	66,31 ± 0,67	62,84 ± 0,63	60,78 ± 0,61	61,65 ± 0,62

Notă: IC: iaurt clasic (proba-martor); IS1-IS4: probele de iaurt cu adaos de YFDS cu concentrații de la 0,1% până la 0,4% (g/v)

Din tabelul 5.7 se observă, că vâscozitatea iaurtului s-a dovedit a fi ușor mai mare în probele de iaurt cu colorant din petale de șofrănel, decât în proba martor. S-a constatat că conținutul de grăsime scade ușor odată cu creșterea concentrației de colorant, iar conținutul de substanță uscată crește la fel de moderat, ceea ce este firesc, fiindcă colorantul YFDS reprezintă substanța uscată solubilă non-lipidică. Dependența de doza colorantului a valorilor indicelui de sinereză nu are un caracter liniar și nu influențează esențial calitatea iaurtului. Probele de iaurt cu adaos de colorant din petale de șofrănel prezintă o valoare a pH-lui similară probei de iaurt fără colorant.

#### 5.4.2. Evoluția culorii iaurtului în funcție de cantitatea de colorant

Culoarea iaurtului influențează alegerea consumatorilor și, de asemenea, este un indicator al modificărilor stării și concentrației de pigmenti, care pot apărea în timpul depozitării.

Probele de iaurt au fost analizate prin metoda CIELab în trei repetări pentru fiecare probă. În calitate de probă martor s-a luat iaurtul clasic fără adaosuri. Au fost determinate valorile coordonatelor de cromaticitate,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , care sunt prezentate în tabelul 5.8.

**Tabelul 5.8. Coordonatele de cromaticitate a iaurtului clasic și a iaurtului cu adaosul colorantului galben natural, YFDS**

Coordonatele de cromaticitate	Iaurt				
	IC	IS1	IS2	IS3	IS4
$L^*$	75,08	75,31	74,79	74,40	74,62
$a^*$	-2,90	-4,18	-4,71	-5,20	-5,21
$b^*$	9,06	13,29	15,53	17,96	18,41
$\Delta E$ (colorant/control)	-	4,43	6,72	9,22	9,64

Notă: IC: iaurt clasic (proba-martor); IS1-IS4: iaurt cu adaos de YFDS, 0,1% - 0,4% (g/v)

Diferențele de culoare au fost determinate dintre iaurtul clasic, IC și iaurtul cu colorant galben prin calcularea parametrului  $\Delta E$ . Când  $0 < \Delta E < 1$  evaluatorul nu percepe diferența de culoare. Atunci, când  $1 < \Delta E < 2$ , numai evaluatorul experimentat poate observa diferența de culoare. Diferența de culoare încadrată în intervalul  $2 < \Delta E < 3,5$  este observată chiar și de evaluatorul neexperimentat [154].

Potrivit datelor prezentate în tabelul 5.8,  $\Delta E$  crește proporțional cu creșterea concentrației de YFDS în iaurt, de la 4,43 până la 9,64, ceea ce corelează cu rezultatele analizei senzoriale prin care cu ochiul liber se detectează o ușoară creștere a intensității nuanței de galben odată cu creșterea concentrației colorantului natural.

#### 5.4.3. Stabilitatea colorantului pe durata a 28 de zile de depozitare

Probele de iaurt, IS3 și IS4, cu 0,3 și 0,4% (g/v) adaos de colorant galben, respectiv, au fost supuse monitorizării cu scopul determinării stabilității colorantului pe perioada de depozitare. În calitate de proba martor s-a utilizat proba de iaurt cu adaos de colorant sintetic, tartrazina. Această probă a fost codificată prin abrevierea "IT" (tabelul 5.9).

**Tabelul 5.9. Comportamentul coordonatelor cromatice ale iaurturilor cu adaos de colorant galben natural YFDS vs tartrazină în funcție de timpul de depozitare**

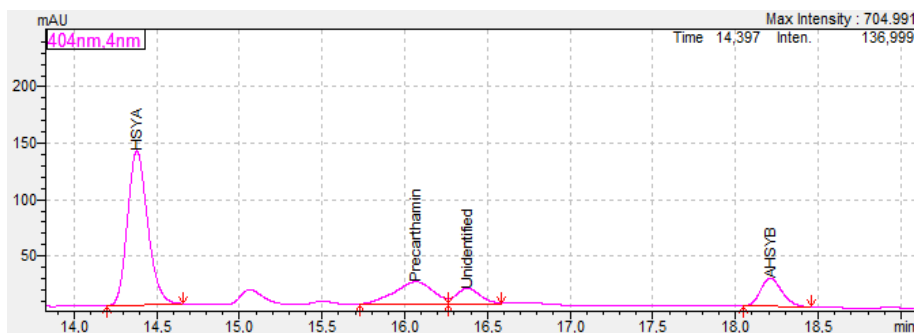
Parametrii CIE-Lab	Timpul de depozitare, zile	Iaurtul		
		IS3	IS4	IT
$L^*$	0	74,40	74,62	75,18
	3	74,42	74,51	75,17

Continuarea tabelului 5.9

	7	74,35	74,46	75,12
	14	74,54	74,29	75,23
	21	74,58	74,03	75,29
	28	74,62	73,97	75,48
<b>a*</b>	0	-5,20	-5,21	-5,85
	3	-5,15	-5,30	-5,84
	7	-5,00	-5,35	-5,84
	14	-5,08	-5,34	-5,85
	21	-5,10	-5,32	-5,89
	28	-5,12	-5,32	-5,90
<b>b*</b>	0	17,96	18,41	18,29
	3	18,34	18,62	18,21
	7	18,70	18,91	18,11
	14	18,32	18,90	18,30
	21	18,25	18,89	18,46
	28	18,05	18,86	18,65
<b>h°</b>	0	106,15	105,80	107,74
	3	105,69	105,89	107,78
	7	104,97	105,80	107,87
	14	105,50	105,78	107,73
	21	105,61	105,73	107,70
	28	105,84	105,75	107,55
<b>C*</b>	0	18,70	19,13	19,20
	3	19,05	19,36	19,12
	7	19,36	19,65	19,03
	14	19,01	19,64	19,21
	21	18,95	19,62	19,38
	28	18,76	19,60	19,56

Datele din tabelul 5.9 demonstrează, că, parametrul  $L^*$  a prezentat valori medii cuprinse între 73,97 și 75,48 unități pe parcursul celor 28 de zile de depozitare, indicând faptul, că probele au avut o luminozitate mare, similară cu valoarea inițială, obținută în ziua fabricării iaurtului. În ceea ce privește coordonata  $a^*$ , valorile medii au fost cuprinse între -5,90 și -5,00 unități. Valorile coordonatelor cromatice  $a^*$  sunt negative, ceea ce corespunde cu zona verde a spațiului CIELab. În cazul coordonatei de cromaticitate  $b^*$ , valorile medii au fost cuprinse între 17,96 și 18,91 și toate sunt situate pe partea pozitivă a axei, care corespunde cu zona de culoare galbenă. Probele au arătat uniformitate în cele trei coordonate cromatice  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  pe toată perioada de depozitare atât pentru iaurtul de control, cât și pentru iaurt cu colorant natural galben din petale de șofrănel. Gradul unghiului de nuanță  $h^\circ$  a rămas aproape constant în timpul depozitării iaurturilor cu colorant galben natural. Acest rezultat indică faptul, că nuanța culorii iaurtului nu se schimbă în timpul depozitării, ceea ce confirmă, că compușii de natură calconă din compoziția colorantului galben în mediu de iaurt nu suferă degradările esențiale de structură. În timpul depozitării, nu au fost observate nici diferențe semnificative ale parametrilor,  $C^*$ , pentru toate probele de iaurt, indicând faptul, că culoarea iaurtului rămâne tot atât de intensă în toată perioadă a monitorizării.

Proba de iaurt pregătită pentru cromatografiere a fost analiză prin metoda HPLC – 1 (vezi cap. 2). Probele a câte 5mL de iaurt au fost centrifugate la 6000 rotații/minut, timp de 15 minute, suferind stratificarea în trei faze (proteică, apoasă și lipidică). Faza apoasă colorată a fost preluată cu seringă, apoi filtrată prin PTFE 0,45 microni și injectată. Rezultatele identificării calconelor se confirmă prin cromatograma HPLC (figura 5.8).



**Fig. 5.8. Profilul HPLC a calconelor din proba de iaurt cu adaos de colorant galben natural din petale de șofrănel**

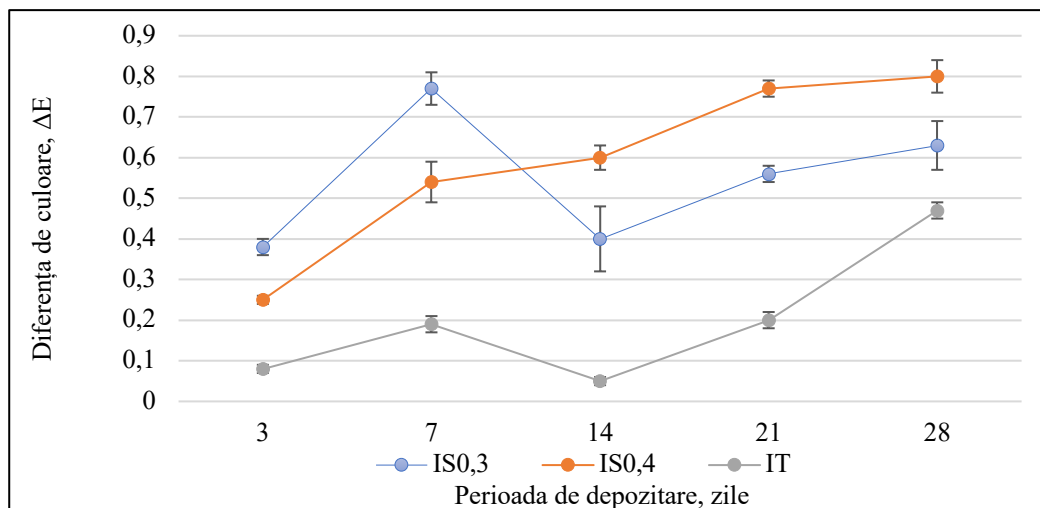
Datele cromatografice, obținute prin calculul suprafețelor de vârf relative ale calconelor (hidroxisafflor galben A, anhidrosafflor galben B, precartamina) nu au demonstrat nici o modificare semnificativă a raportului de calcone în timpul perioadei de depozitare (tabelul 5.10).

**Tabelul 5.10. Conținutul calconelor galbeni în iaurt cu adaos de 0,4% YFDS**

Calcone galbene din iaurt	Timpul de retenție, $R_t$ , minute	Lungimea de undă, $\lambda$ , nm	Conținut calconă, mg/100g
Hidroxisafflor galben A	14,4	402	248
Precartamina	16,1	407	72
Neidentificat	16,4	406	32
Anhidrosafflor galben B	18,2	409	48

Degradarea chimică a compușilor de natură calconă ar putea avea ca rezultat modificări semnificative ale luminozității în timpul depozitării iaurtului, însă, datele HPLC confirmă, că componentele de natură calconă rămân intacte chimic în timpul depozitării.

Diferențele de culoare pe durata perioadei de depozitare au fost determinate prin  $\Delta E$ . Figura 5.9 prezintă diferențele de culoare,  $\Delta E$ , obținute în timpul depozitării de 28 de zile pentru iaurturile cu colorant sintetic și cu colorant natural din petale de șofrănel.



**Fig. 5.9. Diferențele de culoare a iaurtului cu YFDS pe perioada de depozitare**

Diferențele de culoare,  $\Delta E$ , înregistrate pentru probele cu colorant natural din petale de șofrănel pe toată perioada de depozitare a constituit  $\leq 0,79$ , ceea ce este un rezultat extrem de satisfăcător, deoarece  $\Delta E \leq 3,0$  nu poate fi detectat cu ochiul liber [155].

Stabilitatea ridicată a colorantului natural de natură calconă din petale de șofrănel în matricea proteină – lipidă a iaurtului contrastează cu concluziile echipei lui Kammerer și colaboratori, care au subliniat, că culorile, obținute din surse naturale, tind să-și piardă puterea tinctorială și să dispară pe perioada de depozitare [156]. Astfel, colorantul de natură calconă galben din petale de șofrănel poate fi propus în calitate de colorant natural destul de stabil, înlocuind colorantul sintetic, tartrazina [157].

### Concluzii la capitolul 5

S-a elaborat principiu teoretic a metodologiei de colorare a alimentelor fabricate în condiții industriale, alimentelor obținute la întreprinderile alimentației publice, inclusiv alimentelor obținute în condiții casnice. Metodologia elaborată permite exprimarea culorii alimentului prin valori numerice pe baza scărilor etalon a coloranților galben și roșu:

- pentru colorantul galben, această valoare constituie de la 0,24 până la 2,4 g/L;
- pentru complexul cartamina-celuloză, CCC, de la 4,0 până la 16,0 g/L.

Calconele C-glicozilice din YFDS rămân intacte atât la prepararea maselor de caramel, cât și la depozitare, și nu afectează proprietățile fizico-chimice a caramelului. Concentrațiile optime de colorant galben în masele de caramel constituie 0,3 – 0,4 %, ceea ce asigură culoarea galbenă plăcută, foarte similară cu culoarea probelor cu conținut de tartrazina.

A fost confirmat, că colorantul galben poate fi utilizat în tehnologia de fabricare a iaurtului, deoarece stabilitatea înaltă a calconelor C-glicozilice (HSYA, AHSYB și precartaminei) permite încorporarea acestui colorant în matricea lipidă-proteică a produsului acido-lactic. Concentrația optimă de colorant galben natural, YFDS, necesară pentru a colora suficient iaurtul, constituie de la 0,3 până la 0,4%. Parametrii de culoare rămân stabili pe parcursul celor 28 de zile de depozitare.



## CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

În urma realizării cercetărilor teoretice și practice și conform analizei rezultatelor, obținute în cadrul tezei de doctor cu titlul: „Obținerea și utilizarea coloranților naturali din petale de șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.) în tehnologia produselor alimentare”, au fost formulate următoarele concluzii:

1. Pentru prima dată au fost elaborate principiile științifice ale funcționării sistemului tehnologic de fabricație simultană a coloranților naturali galben și roșu din materia primă netradițională, petale de șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.), s-a determinat compoziția chimică, proprietățile fizico-chimice și tehnologice ale coloranților, s-a apreciat capacitatea lor de a colora și de a îmbunătăți aspectul compozițiilor alimentare de origine vegetală și animală.

2. S-a elaborat un sistem de producție a coloranților galben și roșu din petale de șofrănel cu proprietăți fizico-chimice programate, care include următoarele elemente de bază: materia primă; tehnologia generală de obținere a coloranților, linia tehnologică de fabricație și sistemul de control a fluxului tehnologic.

3. În calitate de materia primă pentru obținerea coloranților YFDS și CCC trebuie să fie utilizate petalele de șofrănel cu conținut de 24,0 – 26,0% de pigmenți roșu și galben din masa petalelor uscate. Pigmentul galben este hidrosolubil constituie 18,0 – 20,0% din masa petalelor și conține compuși calconece, dintre care 5 au fost identificați [125]. Pigmentul roșu – cartamina prezintă compus practic insolubil în apă și constituie 4,5 - 5,5 % din masa petalelor.

4. S-au determinat proprietățile fizico-chimice ale pigmenților: pigmenții galbeni manifestă stabilitatea termică înaltă, fiind rezistenți la încălzire de până la 120°C, posedă stabilitatea la acțiunea razelor UV și stabilitatea în soluții în interval larg al pH-lui, de la 1,0 până la 9,0 [125]. Pigmentul roșu, cartamina, manifestă stabilitatea în medii acide, la pH 1,0 - 5,0 [95].

5. S-a elaborat și s-a explicat metoda fizico-chimică de stabilizare a colorantului roșu, cartamina, prin formarea complexului cu celuloza în raport 1:5 – 1:10 [150], care constă în împiedicarea rotirii moleculei de hidrocartamină. Structura complexului a fost confirmată prin metodele spectroscopiei IR, analizei culorii complexului în starea umedă, analizei cineticii extracției cartaminei din complexul ei cu celuloză, ceea ce confirmă, că complexul cartamina – celuloză poate fi propus în calitate de colorant alimentar, stabil la pH până la 5,0 și la temperaturile de până la 70°C timp de 15-30 de minute [95].

6. S-a demonstrat, că mecanismul procesului de difuziune a pigmenților corespunde funcției exponențiale și se desfășoară în conformitate cu prima lege lui Fick. S-a elaborat relația matematică a procesului de extracție a pigmenților din petale. Particularitatea mecanismului de difuziune a pigmenților constă în corelația coeficientului de transfer a pigmenților din centrul

petalelor pe suprafață,  $\beta$ , și coeficientului de difuziune a pigmentilor de pe suprafața petalelor în mediu exterior,  $D$ . A fost elaborat modelul matematic adecvat, care descrie procesul de extracție a pigmentilor [144].

7. Prin modelarea cinetică a procesului de extracție a pigmentilor s-a elaborat relația matematică de determinare a duratei procesului de extracție a pigmentilor din petale la temperatura constantă  $20,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ . Abaterea dintre datele calculate și datele experimentale a duratei procesului variază în limitele 3,0 – 5,0%.

8. S-a constatat că randamentul coloranților galben și roșu constituie 80,0 – 85,0% din concentrația inițială a coloranților în petale [144]. Avantajul sistemului din punct de vedere economic, constă în faptul că fabricația coloranților se realizează pe baza tehnologiei circulare cu consum redus de energie termică și apă potabilă (practic lipsește necesitatea de uscare a petalelor).

9. S-a elaborat principiul teoretic a metodologiei de colorare a alimentelor, care permite exprimarea culorii prin valori numerice, pe baza scărilor etalon a coloranților galben și roșu din petale de șofrănel:

- pentru colorantul galben, această valoare constituie de la 0,116 până la 1,16 g/L;
- pentru complexul cartamina-celuloză, CCC, de la 0,24 până la 2,4 g/L.

10. S-a constatat, că calconele C-glicozilice din colorantul YFDS rămân intacte în procesul de fabricare a maselor de caramel și poate fi utilizat în calitate de colorant alimentar, neafectând proprietățile fizico-chimice a produsului finit. Concentrațiile optime de colorant galben în masele de caramel constituie 0,3 – 0,4 %, care asigură culoarea foarte similară cu culoarea probelor cu conținut de tartrazină.

11. A fost confirmat, că colorantul YFDS poate fi încorporat în matricea lipidă-proteică a produsului acido-lactic [156], datorită stabilității înalte a calconelor C-glicozilice în tehnologia de fabricare a iaurtului. Concentrația optimă de colorant galben natural, YFDS, necesară pentru a colora suficient iaurtul, constituie de la 0,3 până la 0,4%. Parametrii de culoare rămân stabili pe parcursul celor 28 de zile de depozitare [126].

#### **Recomandări:**

1. Se recomandă continuarea cercetărilor compoziției chimice a părților plantei șofrănel, ca unei surse bogate de compuși biologic activi: coloranți naturali din petale și acizii grași polinesaturați ai uleiului din semințe.

2. Se recomandă elaborarea unui proiect de Stat, care ar cuprinde cercetări multilaterale, destinate recoltării și procesării plantei șofrănel (petalelor, semințelor, etc) și selectării produselor alimentare, în care pot fi adăugați coloranții din șofrănel, înlocuind coloranții sintetici.

## BIBLIOGRAFIE

1. CARABULEA, B., MOTRIUC, S. Extragerea coloranților naturali. In: *Conferința tehnico - științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților*, 15 – 23 noiembrie, 2013, Chișinău, Republica Moldova, pp. 69-72. ISBN 978-9975-45-310-3.
2. GHENDOV-MOȘANU, A., CRISTEA, E., STURZA, R., NICULAUA, M., PATRAȘ, A. Synthetic dyes substitution with chokeberry extract in jelly candies. In: *Food Science & Technology*. 2020, 57(12), pp. 4383-4394. ISSN 2076-3417.
3. GHENDOV-MOȘANU, A. The use of dog-rose hips (*rosa canina*) fruits in the production of marshmallow-type candy. In: *Food and Environment Safety Journal*. 2018, nr. 17(1), pp. 59-65. ISSN 2068 - 6609.
4. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova pentru aprobarea Regulamentului sanitar privind aditivii alimentari: № 229 din 29.03.2013. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 2013, nr. 69-74, pp. 283.
5. Regulamentul (CE) nr. 1333/2008 al Parlamentului European și al Consiliului din 16.12.2008 privind aditivii alimentari.
6. DEI, S., NAGABU, B. Applications of food color and bio-preservatives in the food and its effect on the human health. In: *Food Chemistry Advances*. 2022, nr. 1, pp. 1-3. ISSN 2772-753X
7. BANU, C. (coordonator). *Aplicații ale aditivilor și ingredientelor în industria alimentară*. București: Editura ASAB, 2010. 877 p. ISBN 978-973-7725-70-7.
8. WANG, T., SHE, N., MENGAN, W., BO, Z., JIAXING, Q. Changes in Physicochemical Properties and Qualities of Red Brown Rice at Different Storage Temperatures. In: *Foods*. 2021, 10(11), pp. 1-10. ISSN 2304-8158
9. PURLIS, E. Browning development in bakery products - a review. In: *Journal of Food Engineering*. 2010, nr. 99(3), pp. 239-249. ISSN 0260-8774
10. SOKOLOV, A. A. Fiziko-khimicheskie i biokhimicheskie osnovy tekhnologii myasa i myasoproduktov. Moskva: Pishchevaya Promyshlennost', 1973.
11. FRIEDMAN, M. Food browning and its prevention: an overview. In: *Journal of Agricultural and Food Industry*. 1996, nr. 44(3), pp. 631-653. ISSN 0021-8561
12. MATC, S. A. Struktura i konsistenciya pishchevykh produktov. Moskva: Pishchevaya Promyshlennost', 1972.
13. TATAROV, P. *Chimia Produselor Alimentare*. Chișinău: MS Logo, 2017. 450 p. ISBN 978-9975-4264-2-8.

14. AMIN, C., BONY, N., GBASSI, G., AKE, M. Research and determination of tartrazine in artisanal yoghurts commercialized in Abidjan. In: *International Journal of Nutrition and Food Science*. 2014, nr. 3, pp. 119-122. ISSN 2327-2694. (28)
15. AGBOKPONTO, J., KPAIBE, A., YEMOA, L., GANFON, H. Simultaneous Determination by HPLC-UV Vis of Tartrazine and Sunset Yellow in Soft Drinks Sold in Benin. In: *American Journal of Analytical Chemistry*. 2022, nr. 13(8), pp. 277-288. ISSN 2156-8251.
16. LEULESCU, M., ROTARU, A., MOANȚA, A., IACOBESCU, G. Azorubine: physical, thermal and bioactive properties of the widely employed food, pharmaceutical and cosmetic red azo dye material. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2021, nr. 143, pp. 39. ISSN 0022-5215.
17. ALP, H., BAŞKAN, D., YAŞAR, A., YAYLI, N., OCAK, U., OCAK, M. Simultaneous determination of sunset yellow FCF, allura red AC, quinoline yellow WS, and tartrazine in food samples by RP-HPLC. In: *Journal of Chemistry*. 2018, nr. 36, pp. 1-6. ISSN 2090-9063.
18. GAUTAM, N. Food colorants and their toxicology: an overview. In: *Sunsari Technical College Journal*. 2015, vol. 2, nr. 2, pp. 69-75. ISSN 2091-2102.
19. YONGLIN, G., CHUNMEI, L., JINGYU, S., HUAXIAN, Y., XIULIN, A., HAIZHU, J. Effect of food azo dye tartrazine on learning and memory functions in mice and rats, and the possible mechanisms involved. In: *Journal of Food Science*. 2011, nr. 76 (6), pp. 125-129. ISSN 1750-3841.
20. ARNOLD, L., LOFTHOUSE, N., HURT, E. Artificial food colors and attention-deficit/hyperactivity symptoms: conclusions to dye for. In: *Journal of the American Society for Experimental NeuroTherapeutics*. 2012, nr. 9(3), pp. 599-609. ISSN 1933-7213.
21. TAILOR, S., DORMEDY, E. Flavorings and coloring. In: *Allergy*. 1998, nr. 53(46), pp. 80-82. ISSN 1398-9995.
22. LUZARDO-OCAMPO, I., RAMIREZ-JIMENEZ, A., YANEZ, J., MOJICA, L., LUNA-VITAL, D. Technological applications of natural colorants in food systems: review. In: *Foods*. 2021, nr. 10(34), pp. 1-33. ISSN 2304-8158.
23. SCOTTER, M. Emerging and persistent issues with artificial food colours: natural additives as alternatives to synthetic colours in food and drink. In: *Quality Assurance and Safety of Crops & Foods*. 2011, nr. 3, pp. 28-39. ISSN 1757-837X (14)
24. Codex Alimentarius, ©1995 [citat 07.04.23]. Disponibil: [https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/shproxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCXS%2B192-1995%252FCXS\\_192e.pdf](https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/shproxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCXS%2B192-1995%252FCXS_192e.pdf)

25. RYMBAI, H., SHARMA, R., SRIVASTAV, M. Biocolorants and its implications in health and food industry - a review. In: *Journal of Pharm Tech Research*. 2011, nr. 4(3), pp. 2228-2244. ISSN 0974-4304.
25. OBON, J., CASTELLAR, M., ALACID, M., FERNANDEZ-LOPEZ, J. Production of a red-purple food colorant from *Opuntia stricta* fruits by spray drying and its application in food model systems. In: *Journal of Food Engineering*. 2009, nr. 4(90), pp. 471- 479. ISSN 0260-8774.
26. BAERLE, A. *Studiu privind separarea și stabilizarea coloranților antocianici din Aronia Melanocarpa*: tz. de doct. în chimie. Chișinău, 2006. 102 p.
27. BAERLE, A., GUȚANU, V. *Procedeu de obținere a colorantului glucozidă de cianidină*. Brevet de invenție 2796 (13) F1, C 09B 61/00. Universitatea de Stat din Moldova. Nr. depozit A2004 0172. Data depozit 07.07.2004. Publicat 30.06.2005. In: BOPI. 2005, nr. 6, pp. 37
28. BAERLE, A., GUȚANU, V. *Procedeu de obținere a colorantului roșu din materie primă vegetală*. Brevet de invenție 2774 (13) F1, C 09 B 61/00. Universitatea de Stat din Moldova. Nr. depozit A2004 0173. Data depozit 07.07.2004. Publicat 31.05.2005. BOPI. 2005, nr. 5, pp. 37
29. BAERLE A., GUCANU V., MAKAR' A., ROSHKA I. Vliyanie razlichnykh faktorov na kislotno-spirtovoj sinergizm desorbicii antocianov iz sul'fokationita. B: Zhurnal Fizicheskoy Khimii. 2005, № 79, s. 1300-1304. ISSN 0044-4537
30. FERNANDEZ-LOPEZ, J., FERNANDEZ-LIEDO, V., ANGOSTO, J. New insights into red plant pigments: more than just natural colorants. In: *Royal Society of Chemistry*. 2020, nr.10, pp. 24669-24682. ISSN 1473-7604.
31. SOLOMON, D., NECHAEV, A. *Vse o pishche s tochki zreniya khimika*. Moskva: Vysshaya Shkola, 1991. 288 c. ISBN 5-06-000673-5.
32. European Parliament and Council Directive 94/36 EC, din 30 iunie 1994, privind coloranții pentru utilizare în produse alimentare.
33. FERNANDEZ-LOPEZ, J., ANGOSTO, J., GIMENEZ, J. Thermal stability of selected natural red extracts used as food colorants. In: *Plant Foods Humanity Nutrition*. 2003, nr. 68(1), pp. 11 – 17. ISSN 0921-9668.
34. OBON, J., CASTELLAR, M., ALACID, M., FERNANDEZ-LOPEZ, J. Production of a red-purple food colorant from *Opuntia stricta* fruits by spray drying and its application in food model systems. In: *Journal of Food Engineering*. 2009, nr. 4(90), pp. 471- 479. ISSN 0260-8774
35. LEE, E., AN, D., NGUYEN, T., PATIL, B and YOO, K. Betalain and Betaine Composition of Greenhouse- or Field-Produced Beetroot (*Beta vulgaris* L.) and Inhibition of HepG2 Cell Proliferation. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2014, 62(6), pp. 1324-1331. ISSN 0021-8561.

36. CASTELLAR, M., OBON, J., FERNANDEZ-LOPEZ, J. The isolation and properties of a concentrated red-purple betacyanin food colorant from *opuntia stricta* fruits. In: *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2006, nr. 86(1), pp. 122-128. ISSN 1097-0010.
37. BARRETT, D., BEAULIEU, J., SHEWFELT, R. Color, flavor, texture, and nutritional quality of fresh-cut fruits and vegetables: desirable levels, instrumental and sensory measurement, and the effects of processing. In: *Food Science and Nutrition*. 2010, nr. 50(5), pp. 369-389. ISSN 2048-7177.
38. CLIDESDALE, FERGUS. Color is a factor in food choice. In: *Food Science and Nutrition*. 1993, vol.1 nr. 33, pp. 83-101. ISSN:2048-7177.
39. Regulamentul (UE) de modificare a anexei II la Regulamentul (CE) nr. 1333/2008 al Parlamentului European și al Consiliului în ceea ce privește condițiile și nivelurile de utilizare pentru galben de chinolină (E 104), galben apus de soare (sunset yellow) FCF/galben portocaliu S (E 110) și roșu ponceau 4R, roșu coșenilă A (E 124) al Parlamentului European: nr. 232/2012 din 16.03.2012. In: *Jurnalul Oficial al Uniunii Europene*, 2012, pp. 1-78.
40. MOMTAZ, M., BUBLI, S., KHAN, M. Mechanisms and health aspects of food adulteration: a comprehensive review. In: *Foods*. 2023, nr. 12(1), pp. 1-25. ISSN 2304-8158.
41. *Industria alimentară între adevăr și fraudă*. Coord.C. BANU. București: Editura ASAB, 2013. 624 p. ISBN 978-973-7725-91-2.
42. CANJA, C., MĂZĂREL, A., LUPU, M., PĂDUREANU, V., ENACHE, D. Food falsification – a nowadays problem. In: Bulletin of the Transilvania University of Brasov. Series II: Forestry Wood Industry. In: *Agricultural and Food Engineering*. 2016, nr. 9(58), pp. 69-74. ISSN 2716-6236.
43. SHAHNAZ, P., ARFA, Y., KHALID, M. Quantitative simultaneous estimation of water soluble vitamins, riboflavin, pyrodoxin, cyanocobalamin and folic acid in nutraceutical products by HPLC. In: *Open Analytical Chemistry Journal*. 2009, nr. 3, pp. 1-5. ISSN 1874-0650.
44. SCOTTER, MICHAEL. Methods for the determination of European Union-permitted added natural colours in foods: A review. In: *Food additives and contaminants: Part A: Chemistry, Analysis, Control, Exposure, Risk Assessment*. 2011, vol. 5, nr. 28, pp. 527-596. ISSN 1944-0049.
45. IPATOVA, L., KOCHETKOVA, A., NECHAEV, A., TARASOVA, B., FILATOVA, A. Pishchevye volokna v produktakh pitaniya. V: *Pishchevaya promyshlennost'*. 2007, № 5, s.8-10. ISSN: 0235-2486.
46. WROLSTAD, R., CULVER, C. Alternatives to those artificial FD&C food colorants. In: *Annual review of Food Science and Technology*. 2012, nr. 3, pp. 59-77. ISSN 1941-1413.

47. HENCHION, M., HAYES, M., MULLEN, A., FENELON, M., TIWARI, B. Future protein supply and demand: strategies and factors influencing a sustainable equilibrium. In: *Foods*. 2017, nr. 6(7), pp. 1-21. ISSN 2304-8158.
48. CASTRO, T., LEITE, S., ASSUNCAO, L. Red tomato products as an alternative to reduce synthetic dyes in the food industry: a review. In: *Molecules*. 2021, nr. 26(23), pp. 7125-7149. ISSN 1420-3049.
49. KIM, I., JIN, S., MANDAL, P., KANG, S. Quality of low-fat pork sausages with tomato powder as colour and functional additive during refrigerated storage. In: *Journal of Food Science*. 2011, nr.45, pp. 591-597. ISSN:1750-3841.
50. GEBHART, B., MULLER-MAATSCH, J., CARLE, R., SPERL, R. Assessing the sustainability of natural and artificial food colorants. In: *Conference: Food 2030: Towards sustainable agri-food systems*, september 5-6, 2018, Hohenheim, Germany, pp. 33.
51. SHIPP, J., ABDEL-AAL, E. Food application and physiological effects of anthocyanins as functional food ingredients. In: *Food Science Journal*. 2010, nr. 4, pp. 7-22. ISSN 1750-3841.
52. GHENDOV-MOȘANU, A. *Compuși biologic activi de origine horticolă pentru alimente funcționale*. Chișinău: Tehnica-UTM, 2018. 236 p. ISBN 978-9975-45-531-2.
53. HIDALGO, A., BRANDOLINI, A., CANADANOVIC-BRUNET, J., CETKOVIC, G., TUMBAS-SAPONJAC, V. Microencapsulates and extracts from red beetroot pomace modify antioxidant capacity, heat damage and colour of pseudocereals-enriched water biscuits. In: *Food Chemistry*. 2018, nr. 1(268), pp. 40-48. ISSN: 0308-8146.
54. BAERLE, A. Microencapsulation of functional components in the food technology: partially optimistic view. In: *Journal of Engineering Science*. 2021, vol. 28, nr. 3, pp. 139-157. ISSN 0377-9254.
55. SAMOJLOV, A., NIKIFOROVA, A., NIKOLAEVA, YU. Issledovanie natural'nykh rastitel'nykh ehkstraktov v kachestve zameny sinteticheskogo antiokislitelya EHDTA v majoneznoj produkcii. B: *Pishchevaya promyshlennost'*. 2022, nr. 10, pp. 42-45. ISSN 0235-2486.
56. HARISOVA, A. *Farmakognosticheskoe issledovanie saflora krasil'nogo: dis. kand. farmacevticheskikh nauk*. S., 2014. 160 s.
57. POPA, D., NIȚĂ, S., MATEAȘ, I. Preliminary study on content and oil production in some lines Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) under Timișoara. In: *Journal of Agricultural Science*. 2013, nr. 45(5), pp. 160-163. ISSN 0021-8596.
58. BÎLTEANU, Gh. *Fitotehnie 2*. București: Editura CERES, 1993. 589 p. ISBN 973-40-0403- 4.
59. POPOV, A. *Sovershenstvovanie tekhnologii vozdeleyvaniya saflora krasil'nogo v risovykh sevooborotakh sarpinskoj nizmennosti: dis. kand. sel'skokhozyajstvennykh nauk*. V., 2017. 209 c.

60. DELSHAD, E., YOUSEFI, M., SASANNEZHAD, P., RAKHSHANDEH, H., AYATI, Z. Medical uses of *Carthamus tinctorius* L. (Safflower): a comprehensive review from traditional medicine to modern medicine. In: *Electron Physician Journal*. 2018, nr. 10(4), pp. 6672-6681. ISSN 2008-5842.
61. ZEHRA, E. Resurgence of Safflower (*Carthamus tinctorius* L.). Utilization: a global view. In: *Journal of Agronomy and Agricultural Science*. 2005, vol.2, nr. 4, pp. 83-87. ISSN 2689-8292.
62. HAMDAM, Y., PEREZ-VICH, B., FERNANDEZ-MARTINEZ J., VELASCO, L. Inheritance of very high linoleic acid content and its relationship with nuclear male sterility in safflower. In: *Plant Breeding*. 2008, nr. 127 (5), pp. 507-509. ISSN 1439-0523.
63. DOMAGALSKA, B. Safflower (*Carthamus tinctorius*)-forgotten cosmetic plant. In: *Cosmetology today*. 2010, nr. 2, pp. 6-9. ISSN 2471-9323.
64. SAITO, K., KATSUKURA, M. On manganese-induced reddening of florets from dyer's saffron capitula. In: *Food Chemistry*. 1992, 44 (5), pp. 349-355. ISSN 0308-8146.
65. ZIARATI, P. The essential oil composition of *Carthamus tinctorius* L. flowers growing in Iran. In: *African Journal of Biotechnology*. 2012. nr. 11, vol.65, pp. 12921-12924. ISSN 1684-5315.
66. IVANOVA, R. Aspecte teoretice și practice de introducere a șofrănelului (*Carthamus tinctorius* L.) în Republica Moldova. In: *Studii și comunicări. Științele naturii. Oltenia: Muzeul Olteniei Craiova*. 2016, vol. 32, nr. 2, pp. 48-52. ISSN 1454 – 6914.
67. HENDRY, A., HOUGHTON, J., BROWN, S. Chlorophylls and chlorophyll derivatives. In: *New Phytologist*. 1987, nr. 2 (107), pp. 255-302. ISSN 1469-8137.
68. MORTENSEN, A. Carotenoids and other pigments as natural colorants. In: *Pure and Applied Chemistry*. 2009, nr. 78, vol. 8, pp. 1477-1491. ISSN 0033-4545.
69. KHOO, H., AZLAN, A., TANG, S., LIM, S. Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. In: *Food & Nutrition*. 2017, nr. 61(1), pp. 1-21. ISSN 2575-7091.
70. LOPEZ, N., PUERTOLAS, E., CONDON, S., RASO, J., ALVAREZ, I. Enhancement of the extraction of betanine from red beetroot by pulsed electric fields. In: *Journal of Food Engineering*. 2009, nr. 90(1), pp. 60-66. ISSN 0260-8774.
71. DUCA, Gh. *Produse vinicole secundare*. Chișinău: Editura Știința, 2011. 352 p. ISBN 978-9975-67-794-3.
72. ERBAS, S., MUTLUCAN, M. Investigation of Flower Yield and Quality in Different Color Safflower Genotypes. In: *Agronomy*. 2023, nr. 13, pp. 956-977. ISSN 2073-4395.



73. YUE, S., TANG, Y., XU, C., LI, S. Two new quinochalcone C-glycosides from the florets of *Carthamus tinctorius*. In: *Journal of Molecular Sciences*. 2014, nr. 15, pp. 16760-16771. ISSN 1422-0067.
74. YUE, S., TANG, Y., LI, S., DUAN, J. Chemical and biological properties of quinochalcones C-glycosides from the florets of *Carthamus tinctorius*. In: *Molecules*. 2013, nr. 18, pp. 15220-15254. ISSN 1420-3049.
75. ADAMSKA, I., BIERNACKA, P. Bioactive substances in safflower flowers and their applicability in medicine and health-promoting foods. In: *International Journal of Food Science*. 2021, nr. 7, pp. 1-23. ISSN 2356-7015.
76. National Library of Medicine [citat 05.06.2023]. Disponibil: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/#query=Carthamidin>.
77. XU, J., YANG L., ZHAO S., WANG, Z., HU, Z. An efficient way from naringenin to carthamidine and isocarthamidine by *Aspergillus niger*. In: *Journal of Microbiology & Biotechnology*. 2012, nr. 28(4), pp. 1803-1806. ISSN 2576-7771.
78. PRECH EH., BYULL'MAN F., AFFOL'TER K. Opređenje stroeniya organicheskikh soedinenij. Tablicy spektral'nykh dannyxh. Moskva, 2006. 440 s. ISBN 5-94774-572-0.
79. SAITO, K. Glucose Oxidase, a Potential Contributor towards Flower Colour Modification in the Capitula of *Carthamus tinctorius* L. In: *Biochemie und Physiologie der Pflanzen*. 1993, vol. 188, nr. 6, pp. ISSN 0015-3796.
80. CHO, M., PAIK, Y., HAHN T. Enzymatic conversion of precarthamin to carthamin by a purified enzyme from the yellow petals of safflower. In: *Journal of Agricultura and Food Chemistry*. 2000, nr. 48(9), pp. 3917-3921. ISSN 0021-8561.
81. SAITO, K., YAMAMOTO, T. The enzymatic mobilization of bound precarthamine from the flower florets of *Carthamus tinctorius* L. In: *Biologia Plantarum*. 1994, nr. 36(3), pp. 403-407. ISSN 0006-3134.
82. SAITO, K. A new method for reddening dyer's saffron florets: evaluation of carthamin productivity. In: *Lebensmittel-Untersuchung und-Forschung*. 1992, nr. 192, pp. 343-347. ISSN 0044-3026.
83. SAITO, K. Potential competency of glucose oxidase for modification of flower colour in *Carthamus tinctorius*. In: *Zeitschrift für Naturforschung*. 1992, nr. 28, pp. 205-208. ISSN 0932-0784.
84. WAKI, T., TERASHITA, M., FUJITA, N., FUCUDA, K., KATO, M., NEGISHI, T., UCHIDA, H. Identification of the Genes Coding for Carthamin Synthase, Peroxidase Homologs

- that Catalyze the Final Enzymatic Step of Red Pigmentation in Safflower (*Carthamus tinctorius*). In: *Plant and Cell Psychology*. 2021, nr. 62(10), pp. 1528-1541. ISSN 0032-0781.
85. GHORGANI, E., HASANI KELESHETERI, R., SHAHBAZI, M., MORADI, F., SADRI, M. Optimization of extraction yield of carthamine and safflower yellow pigments from safflower (*Carthamus tinctorius* L.) under different treatments and solvent systems. In: *Journal of Pharmacognosy*. 2015, nr. 2(1), pp. 17-23. ISSN 2349-8234.
86. MACHEWAD, G., GHATGE, P., CHAPPALWAR, V., JADHAV, B., CHAPPALWAR, A. Studies on extraction of safflower pigments and utilization in ice cream. In: *Journal of Food Processing & Technology*. 2012, nr. 3(8), pp. 1-3. ISSN 2157-7110.
87. MAN-HO, C., TAE-RYONG, H. Purification and characterization of precarthamin decarboxylase from the yellow petals of *Carthamus tinctorius* L. In: *Biochemistry and Biophysics*. 2000, nr. 382(2), pp. 238-244. ISSN: 0003-9861.
88. SAVCENCO, A., BAERLE, A., TATAROV, P., IVANOVA, R. Procedeu de obținere a coloranților din petale de șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.) Brevet de invenție 1453 (13) Z, C09B 61/00. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit s2019 0133. Data depozit 23.12.2019. Publicat 31.08.2020. In BOPI. 2020, nr. 8, pp. 59-60.
89. KAZUMA, K., TAKAHASHI, T., SATO, K., TACHEUCHI, H., MATSUMOTO, T., OKUNO, T. Quinochalcones and flavanoids from fresh florets in different cultivars of *Carthamus tinctorius* L. In: *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. 2000, nr.64(8), pp. 1588-1599. ISSN : 0916-8451.
90. FATAHI, N., CARAPETIAN, J., HEIDARI, R. Comparing stability of carthamin and safflower yellow pigments at pH, temperature and light, from Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) florets. In: *Journal of Biological Science*. 2009, nr. 4(3), pp. 250-253. ISSN: 1815-8846.
91. KANEHIRA, T., NARUSE, A., FUKUSHIMA, A., SAITO, K. Decomposition of carthamin in aqueous solutions: influence of temperatura, pH, light, buffer systems, external gas phases, metal ions, and certain chemicals. In: *International Journal of Food Science and Technology*. 1990, nr. 190, pp. 299-305. ISSN 0950-5423.
92. EKIN, Z. Resurgence of safflower (*Carthamus tinctorius* L.) utilization: a global view. In: *Journal of Agronomy*. 2005, nr. 4(2), pp. 83-87. ISSN 1812-5379.
93. VERHECKEN, A., STORME, P., SCHALM, O. UV-VIS reflectance spectrometry study of the dyes silks in a relic shrine found in antwerp, Belgium. In: *e-Preservation Science*. 2014, nr.11, pp. 99-104. ISSN 1854—3928.
94. SAITO, K. The tinctorial stability of carthamin on polysaccharides and related substances. In: *Acta Botanica Croatica*. 1998, nr. 57, pp. 123-136. ISSN 0356-0588.

95. BAERLE, A., **SAVCENCO, A.**, TATAROV, P., FETEA, F., IVANOVA, R., RADU, O. Stability limits of a red carthamin-celulose complex as potential food colourant. In: *Food & Function*. 2021, nr.12, pp. 8037-8043. ISSN 2042-6496.
96. KOMETANI, T., NISHIMURA, T., NAKAE, T., TAKII, H., OKADA, S. A method for preparation of soluble carthamin, red pigment from safflower, using glycosyl hesperidin. In: *Food Science Technology*. 1999, nr. 5(3), pp. 265-270. ISSN:1365-2621.
97. AZAPAGIC, A., PERDAN, S. Indicators of sustainable development for industry: a general framework. In: *Process Safety and Environmental Protection*. 2000, nr. 78(4), pp. 243-261. ISSN 0957-5820.
98. GHINEA, C. Evaluarea ciclului de viață. Iași: PIM, 2021. 200 p. ISBN 978-606-13-6248-6.
99. GEBHARDT, B., SPERL., R., CARLE, R., MULLER-MAATSCH, J. Assessing the sustainability of natural and artificial food colorants. In: *Journal of Cleaner Production*. 2020, nr. 260(1), pp. 1-10. ISSN 0959-6526.
100. Handbook on Natural Pigments in Food and Beverages. Ed. R. CARLE. Elsevier, 2016. 509 p. ISBN 978-0-08-100371-8.
101. DUFOSSE, L. Anthraquinones, the Dr Jekyll and Mr Hyde of the food pigment family. In: *Food Research International*. 2014, nr. 65, pp. 132-136. ISSN 0963-9969.
102. Ghid de bune practici „Utilizarea complexa a tescovinei de struguri, mere și alte deșeuri agroindustriale”, © 2014-2022 [citată 10.03.2022]. Disponibil: <https://intelwastes.utm.md/wp-content/uploads/2022/02/Ghid-de-bune-practici-Intelwastes.pdf>
103. NEVES, M., SILVA, E., MEIRELES, M. Trends and Challenges in the Industrialization of Natural Colorants. In: *Food and Public Health*. 2019, nr. 9(2), pp. 33-44. ISSN 2162-8440.
104. BAERLE, A., TATAROV, P., STURZA, R. Entropy control as the condition for intelligent valorisation of food raw materials. In: „*Intelligent Valorisation of Agro-Food Industrial Wastes*”, 7-8 octombrie, 2021, Chișinău, Republic of Moldova, pp. 18. ISBN 978-9975-3464-2-9
105. NIELSEN, S. *Food Analysis*. USA: Springer, 2010. 602 p. ISBN 978-1-4419-1477-4.
106. MENESATTI, P., ANGELINI, C., PALLOTTINO, F., ANTONUCCI, F., AGUZZI, J., COSTA, C. RGB - Color calibration for quantitative image analysis: the “3D Thun-Plate-Spline” Warping Approach. In: *Sensors*. 2012, nr. 12(6), pp. 7063-7079. ISSN 1424-8220.
107. LOYPIMAI, P., MOONGNGARM, A., CHOTTANOM, P. Thermal and pH degradation kinetics of anthocyanins in natural food colorant prepared from black rice bran. In: *Journal Food Science Technology*. 2016, nr. 53(1), pp. 461-470. ISSN 0022-1155.

108. MEZQUITA, P., BARAGAN-HUERTA, B., RAMIREZ, J., HINIJOSA, C. Stability of astaxanthin in yogurt used to simulate apricot color, under refrigeration. In: *Food Science and Technology*. 2014, nr. 34(3), pp. 559-565. ISSN 0101-2061.
109. SANDULACHI, E. Activitatea apei în produsele alimentare. Chișinău: Tehnica-UTM, 2020. 208 p. ISBN 978-9975-45-622-7.
110. KARUSHEVA, N., LUR'E, I. Tekhnologicheskij kontrol' konditerskogo proizvodstva. Moskva: Agropromizdat, 1990. 160 s. ISBN 5-10-001158-0.
111. GOST 5898-87. Confectionery. Methods for Determination of Acidity and Alkalinity; *Federal Agency for Technical Regulation and Metrology*: Moscow, Russian, 2022.
112. GOST 12574-2016. Sugar. Method of ash determination. *Federal Agency for Technical Regulation and Metrology*: Moscow, Russian, 2016.
113. TUOC, T. On the texture profile analysis test. In: Chemeca, september, 2012. Wellington, New Zealand, pp. 1-12. ISBN 978-1-922-10738-1.
114. GOST 3624-92 Milk and milk products. Titrimetric methods of acidity determination. *Federal Agency for Technical Regulation and Metrology*: Moscow, Russian, 2009.
115. ISO 6731:2014 Lapte, smântână, lapte concentrat fără zahăr. Determinarea conținutului de umiditate sau substanță uscată (Metoda de referință).
116. SM ISO 11870:2014 Lapte și produse lactate. Determinarea conținutului de grăsime. Linii directoare generale privind utilizarea metodelor butirimetrice.
117. DONMEZ, O., MOGOL, B., GOKMEN, V. Syneresis and rheological behaviors of set yogurt containing green tea and green coffee powders. In: *Journal of Dairy Science*. 2017, nr. 100(2), pp. 901-907. ISSN 0022-0302.
118. NGUYEN, H., ONG, L., KENTISH, S., GRAS, S. Homogenisation improves the microstructure, syneresis and rheological properties of buffalo yoghurt. In: *International Dairy Journal*. 2015, nr. 46, pp. 78-87.
119. BOX, G., HUNTER J., HUNTER W. *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*. Canada: WILEY, 2005. ISBN 978-0-471-71813-0.
120. BAERLE A.V., MACARI A.V. *Modelarea matematică a experimentului*. Suport de curs. Chișinău: Tehnica-UTM, 2014. 63p. ISBN 978-9975-45-327-1.
121. VALENTAS, J., ROTSTEIN, E., SINGH, P. *Handbook of Food Engineering Practice*. New York: CRC Press, 1997. ISBN 978-0849-38-694-7
122. XIAN, B., WANG, R., JIANG, H., ZHOU, Y., YAN, J., HUANG, X., CHEN, J., WU, Q., CHEN, C., XI, Z., REN, C., PEI, J. Comprehensive review of two groups of flavonoids in

*Carthamus tinctorius* L. In: *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2022, nr. 153, pp. 1-26. ISSN 1950-6007.

123. HYE-RYEON, Y., YOUNG-SOOK, P. Isolation of two quinochalcons from *Carthamus tinctorius*. In: *Applied Biological Chemistry*. 2008, nr. 51(4), pp.169-171. ISSN 2468-0842.

124. ROZMER Z., PERJÉSI P. Naturally occurring chalcones and their biological activities. In: *Phytochemistry Reviews*, 2016, nr. 15(1), pp. 87-120. ISSN 1568-7767.

125. SAVCENCO, A. Spectral and chromatographic characterisation of the yellow food dye from safflower. In: *Journal Engineering Science*. 2022, vol. 29, nr. 3, pp. 189-195. ISSN 2587-3474.

126. POPESCU, L., GHENDOV-MOȘANU, A., BAERLE, A., SAVCENCO, A., TATAROV, P. Color stability of yogurt with natural yellow food dye from safflower (*Carthamus tinctorius* L.). In: *Journal Engineering Science*. 2022, nr. 29 (1), pp. 142-150. ISSN 2587-3474.

127. BAERLE, A., SAVCENCO, A., POPESCU, L., TATAROV, P. Smart technology for obtaining of natural yellow food colorants from safflower. In: *The 16<sup>th</sup> International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building Field*, 25-27 May, 2021, Chișinău, Republic of Moldova, pp. 73. ISSN 2457-3388

128. BADALICA-PETRESCU, M., DRAGAN, S., RANGA, F., FETEA, F., SOCACIU, C. "Comparative HPLC-DAD-ESI(+)-MS Fingerprint and Quantification of Phenolic and Flavonoid Composition of Aqueous Leaf Extracts of *Cornus mas* and *Crataegus monogyna*. In: *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*. 2014, nr. 42 (1), pp. 9-18. ISSN 0255-965X.

129. XINBING, W., HUIQING, L., XIA, S., FENGUA, F., XIUMEI, Z. Hydroxysafflor yellow A protects rat brains against ischemia-reperfusion injury by antioxidant action. In: *Neuroscience letters*. 2005, nr. 386 (1), pp. 58-62. ISSN 0304-3940.

130. BEROVA, N., BARI, L., PESCIPELLI, G. Application of electronic circular dichroism in configurational and conformational analysis of organic compounds. In: *Chemistry Society Review*. 2007, nr. 36, pp. 914. ISSN 0306-0012.

131. YOUNSOOK, S., DONG, Y. Storage stability and reproducibility of yellow and red dyes extracted from *Carthamus tinctorius* L. In: *Textile Coloration and Finishing*. 2012, nr. 24(3), pp. 165-172. ISSN 1229-0033.

132. ATKINS, P., PAULA, J. *Physical Chemistry*. New York: W. H. Freeman and Company, 2006. ISBN 0-7167-8759-8.

133. COSTACHE, D. *Analiza chimică prin metoda chinetică*. București: Editura Academiei Republicii Socialiste Române, 1974. 276 p.

134. TATAROV, P. *Principii conceptuale ale calității alimentelor și capabilității proceselor tehnologice*. Chișinău: Editura „Tehnica-UTM”, 2019. 160 p. ISBN 978-9975-45-572-5.

135. SAITO, K., FUKUSHINA, A. On the mechanism of the stable red color expression of cellulose-bound carthamin. In: *Food Chemistry*. 1988, nr. 29, pp. 161-175. ISSN 0308-8146
136. CONSTANTINIA, R., BERGHEB, I., IZZO, F. New insights into the fading problems of safflower red dyes textiles through a HPLC-PDA and colorimetric study. In: *Journal of Cultural Heritage*. 2019, nr.38, pp. 38. ISSN 1778-3674.
137. NECHAEV, A.P. i dr. *Pishchevaya khimiya*. Sankt-Peterburg: GIORD, 2007. 640 c. ISBN 5-98879-011-9.
138. LUKYANOV, S., KOBLIK, A. *The Chemistry of Phenols*. John Wiley & Sons, Ltd, 2003. 1506 p. ISBN 978-0471-49-737-0
139. Chemical Book, ©2023 [citat 14.05.2021]. Disponibil: <https://www.chemicalbook.com>.
140. LAURSEN, R., MOURI, C. Decomposition and analysis of carthamin in safflower-dyed textiles. In: *e-Preservation Science*. 2013, nr.10, pp. 35-37. ISSN 1581-9280.
141. DAI, Y., VERPOORTE, R., CHOI, Y. Natural deep eutectic solvents providing enhanced stability of natural colorants from Safflower. In: *Food Chemistry*. 2014, nr. 159, pp. 303. ISSN 1873-7072
142. MOȚOG, D., RĂȘENESCU, I., COJOCARU, C. *Manualul inginerului din industria alimentară*. București: EDITURA TEHNICĂ, 1968.
143. BĂISAN, I. *Operații și tehnologii în industria alimentară* [online]. Iași, 2011 [citat 15.02.2023]. Disponibil: <https://mec.tuiasi.ro/diverse/otiam.pdf>.
144. SAVCENCO, A. Particularitățile procesului de extracție a pigmentilor din petale de sofrănel (*Carthamus tinctorius* L.). In: *Conferința tehnico – științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor*, 5 – 7 aprilie, 2023. Chișinău, Republica Moldova, vol. 2, pp. 234-237. ISBN 978-9975-45-956-3.
145. BIRDI, K. *Surface and Colloid Chemistry*. 3rd ed. USA: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009. 756 p. ISBN 978-0-8493-7327-5.
146. FOSSNES, T., FORSBERG, K., FISHER, G., INCOSE, C. *Systems engineering handbook* [online]. USA: International Council on Systems Engineering, 2004 [13.05.2023]. Disponibil: <http://www.las.inpe.br/~perondi/21.06.2010/SEHandbookv3.pdf>
147. GAINDRIC, C. *Abordări sistemice în luarea deciziilor* (suport de curs). Universitatea Academiei de Științe a Moldovei, 1017. 156 p.
148. ISO/IEC 42010:2011. Systems and Software Engineering - Architecture Description.
149. TIWARI, M., MONDAL, S. Application of an autonomous agent network to support te architecture of a holonic manufacturing system. In: *Advanced Manufacturing Technology*. 2002, nr. 20, pp. 931-942. ISSN 0268-3768.

150. JOSEPH, J., BLANTON, G. *Juran's Quality Handbook*. USA, 1999. ISBN 0-07-034003-X.
151. SAVCENCO, A., BAERLE, A., TATAROV, P., IVANOVA, R. Procedeu de obținere a colorantului roșu în formă de pulbere din petale de șofrănel. Brevet de invenție 1609 (13) Z, C09B 61/100. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit s2020 0159. Data depozit 24.12.2024. Publicat 31.03.2022. In: BOPI. 2022, nr. 3, pp. 59.
152. BOLOTOV, V. M., NECHAEV, A. P., SARAFANOVA, L. A. Pishchevye krasiteli: klassifikaciya, svoystva, analiz, primeneniye. Sankt-Peterburg, 2008. 240 c. ISBN 978-5-98879-057-0.
153. Hotărârea Guvernului Republicii Moldova pentru aprobarea Regulamentării tehnice “Produce de cofetărie”, № 204 din 20.03.2009. În: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, nr. 57-58.
154. MOKRZYCKI, W., TATOL, M. Color difference Delta E - A survey. In: *Machine Graphics and Vision*. 2011, nr. 20(4), pp. 383-411. ISSN 1230-0535.
155. HONG, S., HAN, J., KROCHTA, J. Optical and Surface Properties of Whey Protein Isolate Coatings on Plastic Films as Influenced by Substrate, Protein Concentration, and Plasticizer Type. In: *Journal Applied Polymer Science*. 2004, nr.92(1), pp. 335-343. ISSN 0021-8995.
156. KAMMERER, D., SCHILLMOLLER, S., MAIER, O. Colour stability of canned strawberries using black carrot and elderberry juice concentrates as natural colorants. In: *European Food Research and Technology*. 2007, nr.224 (6), 667-679. ISSN 1438-2377.
157. POPESCU, L., SAVCENCO, A., BAERLE, A., TATAROV, P., GHENDOV-MOȘANU, A., STURZA, R., PATRAȘ, A. Procedeu de fabricare a iaurtului. Brevet de invenție 1625 (13) Z, C09B 61/100. Universitatea Tehnică a Moldovei. Nr. depozit s2021 0091. Data depozit 05.11.2021. Publicat 30.06.2022. In: BOPI. 2022, nr. 6, pp. 56.

## ANEXE

### Anexa 1. Calcularea randamentului pigmentilor din petale de șofrănel

Impactul coeficienților  $D$  și  $\beta$  asupra randamentului pigmentilor extrași din petale s-a analizat cu ajutorul relației (A1.1), din punct de vedere a raportului dintre valorile coeficienților  $D$  și  $\beta$ . S-a calculat și s-a analizat randamentul pigmentilor în dependență de posibile variante a, b, și c a raportului  $D / \beta$ .

a)  $k$  prezintă  $D > \beta$ ;

b)  $k$  prezintă  $D < \beta$ ;

c)  $k$  prezintă  $D = \beta$ .

S-a calculat randamentul pigmentilor pentru fiecare ciclu din cele patru cicluri de extracție a pigmentilor cu aplicarea relației (4.7).

$$C = C_0 \exp(-0,5) k, \quad (\text{A1.1})$$

În continuare s-a analizat randamentul integral al pigmentilor după patru cicluri de extracție. În scopul aprecierii gradului de corelație, s-a comparat randamentul calculat cu randamentul pigmentilor, obținut experimental.

Varianta a, raportul  $D > \beta$ . S-a analizat condiția, când coeficientul de extracție,  $D$ , poate fi de 3 ori mai mare, decât coeficientul de transfer a pigmentilor,  $\beta$ ;  $D / \beta = 3$ .

Concentrația inițială a pigmentilor în petale  $C_0 = 11,0$  grame

Calcularea randamentului de pigmenți pentru fiecare din patru cicluri de extracție.

Ciclul 1. Randamentul pigmentilor:  $R_1 = C_0 \exp(-0,5 k) = 11 \cdot e^{-0,5 \cdot 3} = 11 \cdot e^{-1,5} = 2,5$  grame

Masa pigmentilor extrași constituie 2,5 grame

Masa pigmentilor după primul ciclu de extracție ( $C_1$ ):

$$C_1 = C_0 - 2,5 = 11 - 2,5 = 8,5 \text{ grame}$$

Ciclul 2. Randamentul pigmentilor din 8,5 grame

$$R_2 = 8,5 \cdot e^{-0,5 \cdot 3} = 8,5 \cdot e^{-1,5} = 1,9 \text{ grame}$$

Masa pigmentilor după ciclul 2 de extracție 6,6 grame

$$C_2 = C_1 - 1,9 = 8,5 - 1,9 = 6,6 \text{ grame}$$



Ciclul 3. Randamentul pigmentilor din masa 6,6 grame

$$R_3 = 6,6 \cdot e^{-0,5 \cdot 3} = 6,6 \cdot e^{-1,5} = 1,5 \text{ grame}$$

Masa pigmentilor după ciclul 3 de extracție a pigmentilor 5,1 grame

$$C_3 = C_2 - 1,5 = 6,6 - 1,5 = 5,1 \text{ grame}$$

Ciclul 4. Randamentul pigmentilor din masa 5,1 grame

$$R_4 = 5,1 \cdot e^{-0,5 \cdot 3} = 5,1 \cdot e^{-1,5} = 1,1 \text{ grame}$$

Randamentul integral al pigmentilor după patru cicluri de extracție:

$$R_{\text{int.}} = 2,5 + 1,9 + 1,5 + 1,1 = 7,0 \text{ grame}$$

Din masa totală de pigmenți, 11,0 g, randamentul pigmentilor, 7,0 g constituie 63 %.

Concluzie. Varianta a,  $D > \beta$ , randamentul calculat a pigmentilor a fost de 63 %, ceea ce nu corespunde randamentului pigmentilor obținuți experimental de 85 %. Prin urmare,  $63 \% \neq 85 \%$ . Varianta a nu corespunde condițiilor reale.

Varianta b,  $D < \beta$ . De exemplu, coeficientul de extracție,  $D$ , poate fi de 3 ori mai mic, decât coeficientul de transfer a pigmentilor,  $\beta$ ;  $D < \beta = 0,33$ .

Concentrația inițială a pigmentilor în petale, de asemenea, a fost  $C_0 = 11,0$  grame

Calcularea randamentului pigmentilor:

$$\text{Ciclu 1. Randamentul: } R_1 = C_0 \exp(-0,5 k) = 11 \cdot e^{-0,5 \cdot 0,33} = 11 \cdot e^{-0,17} = 11 \cdot 0,84 = 9,2 \text{ grame}$$

Masa pigmentilor după primul ciclu de extracție 1,8 grame

$$C_1 = C_0 - 9,2 = 11 - 9,2 = 1,8 \text{ grame}$$

Ciclu 2. Randamentul pigmentilor din masa totală de 1,8 grame

$$R_2 = 1,8 \cdot e^{-0,17} = 1,8 \cdot 0,84 = 1,5 \text{ grame}$$

Randamentul integral de pigmenți după două cicluri de extracție:

$$R_{\text{int.}} = 9,2 + 1,5 = 10,7 \text{ grame}$$

Din masa totală de pigmenți de 11,0 grame randamentul 10,7 grame constituie 97 %.

Concluzie. Varianta b,  $D < \beta$ . Randamentul calculat al pigmentilor după două cicluri de extracție constituie 97 %. Randamentul determinat experimental după patru cicluri de extracție a fost 85 %. Varianta b, unde  $D < \beta$  nu corespunde condițiilor reale.

Varianta c, raportul  $D = \beta$ . Coeficientul de extracție,  $D$ , a fost egal cu coeficientul de transfer a pigmentilor,  $\beta$ ;  $D = \beta$  sau  $D/\beta = 1$ .

Concentrația inițială a pigmentilor  $C_0 = 11,0$  grame

Calcularea randamentului pigmentilor:

Ciclu 1. Randamentul:  $R_1 = C_0 \exp(-0,5 k) = 1,1 \cdot e^{-1} = 11 \cdot e^{-1,0} = 4,0$  grame

Masa pigmentilor după primul ciclu de extracție 4,0 grame

$$C_1 = C_0 - 4,0 = 11 - 4,0 = 7,0 \text{ grame}$$

Ciclu 2. Randament pigmentilor din masa 7,0 grame

$$R_2 = 7,0 \cdot e^{-1} = 7,0 \cdot 0,36 = 2,5 \text{ grame}$$

Masa pigmentilor după ciclul 2 de extracție 7,0 grame

$$C_2 = C_1 - 2,5 = 7,0 - 2,5 = 4,5 \text{ grame}$$

Ciclu 3. Randamentul pigmentilor din masa 4,5 grame

$$R_3 = 4,5 \cdot e^{-1} = 4,5 \cdot 0,36 = 1,7 \text{ grame}$$

Masa pigmentilor după ciclul 3 de extracție a pigmentilor 4,5 grame

$$C_3 = C_2 - 1,7 = 4,5 - 1,7 = 2,8 \text{ grame}$$

Ciclu 4. Randamentul pigmentilor din masa 2,8 grame

$$R_4 = 2,8 \cdot e^{-1} = 2,8 \cdot 0,36 = 1,1 \text{ grame}$$

Randamentul integral de pigmenți după patru cicluri de extracție:

$$R_{\text{int.}} = 4,0 + 2,5 + 1,7 + 1,1 = 9,3 \text{ grame}$$

Randamentul pigmentilor 9,3 grame din masa totală de 11,0 grame constituie 85 %.

Concluzie. Analiza randamentului pigmentilor determinat experimental și calculat cu aplicarea relației (4.7) a demonstrat, că datele experimentale și teoretice sunt în strânsă corelație. Varianta c, denotă că coeficientul de extracție,  $D$ , și coeficientul de transfer,  $\beta$ , a pigmentilor practic sunt egali  $D \approx \beta$ . Prin urmare, randamentul pigmentilor determinat și calculat după patru cicluri de extracție au fost egali  $85 \% = 85 \%$ .

## Anexa 2. Caracteristica procesului tehnologic de fabricație a coloranților din petale de șofrănel

Obiectul de analiză prezintă calculul parametrilor de bază a procesului tehnologic de fabricație a coloranților. Se analizează randamentul coloranților, consumul de apă și energie. Ținând cont de faptul, că producerea coloranților alimentari este una de capacitatea de producție mică, productivitatea unui ciclu de procesare a petalelor constituie 50,0 kg.

Obiectivele analizei:

1. Determinarea duratei ciclului de fabricație, consumului de apă și de energie termică, ce se referă la un kilogram de produs.
2. Se prezintă controlul fluxului tehnologic de producție.
3. Utilizarea deșeurilor.

Datele inițiale:

1. Cantitatea petalelor procesate – 50,0 kg.;
2. Concentrația inițială totală a pigmentilor în petale  $\approx 24,0\%$  (conform determinărilor, efectuate în condiții de laborator pentru petalele, culese în perioada anilor 2019-2021);
3. Concentrația inițială a pigmentului roșu în masa uscată a petalelor  $\approx 5,0\%$ ;
4. Hidratarea petalelor în raport petale : apă (inițial) – 1:10. (Petalele, fiind practic uscate, îmbibă o cantitate mare de apă. Procesul de hidratare durează 3-5 minute și este însoțit de creșterea volumului petalelor. Este necesar, pentru eficiența procesului de extracție, ca petalele să fie complet hidratate, dar să nu aibă exces de apă liberă).
5. Extracția pigmentilor, raport petale : apă (ciclul 2,3,4) – 1:2.

### 1.1. Calcularea parametrilor tehnologici ai procesului de extracție

1. Cantitatea pigmentilor în petale:

$$m_c = \frac{M_p \cdot C_{in}}{100}, \quad (A2.1)$$

$$m_c = \frac{50 \cdot 24}{100} = 12,0 \text{ kg},$$

unde:  $m_c$  – cantitatea pigmentilor în petale, kg.;

$M_p$  – masa petalelor, kg.;

$C_{in}$  – concentrația inițială a pigmentilor în petale, %.

2. Hidratarea petalelor în raport petale : apă 1:10 (MA):

$$PA = P + A, \quad (A2.2)$$

$$50 + 500 = 550 \text{ kg},$$

unde: P – masa petalelor, kg.;

A – masa apei, kg.

PA – masa amestecului de petale și apă, kg.;

3. Masa de apă, care este îmbibată în petale în cadrul procesului de hidratare, alcătuiește aproximativ două mase ale petalelor. Astfel, gradul de îmbibare a petalelor uscați este de aproximativ 200%, iar umiditatea relativă a petalelor hidratați, care practic nu lasă faza lichidă liberă, este de cca. 66% :

$$PH = P + \Delta A, \quad (A2.3)$$

$$50 + 100 = 150 \text{ kg},$$

unde: PH – cantitatea petalelor hidratați (în care apă adăugată este legată);

$\Delta A$  – gradul de hidratare petalelor.

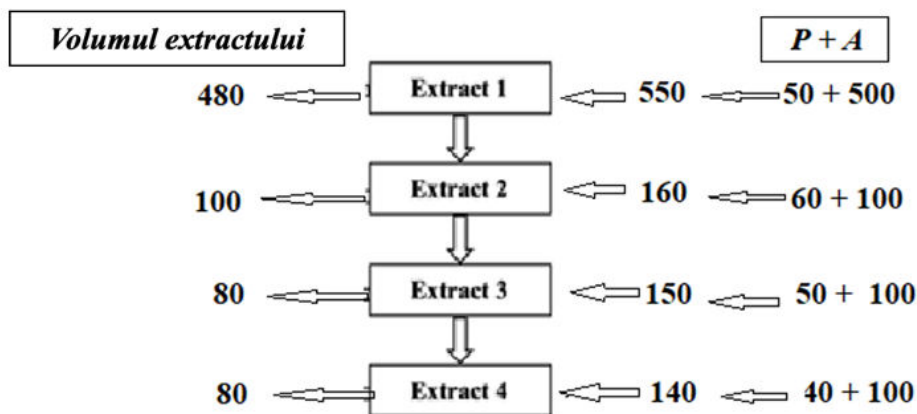
Masa petalelor în starea îmbibată este de trei ori mai mare decât masa petalelor uscate.

4. Concentrația pigmentilor în petalele hidratare  $C_H$ , %.

$$C_H = \frac{m_c}{PH} \cdot 100\%, \quad (A2.4)$$

$$C_H = \frac{12}{150} \cdot 100\% = 8,0 \%$$

5. Analiza procesului de obținere a coloranților cu aplicarea celor patru cicluri de extracție:



P – masa petalelor, kg.;  $\bar{A}$  – volumul de apă, L.

După realizarea ciclurilor de extracție conform schemei, prezentate mai sus, din cantitatea inițială a petalelor de 50,0 kg se obține volumul sumar al extractului diluat de pigmenți de circa 740 litri ( 0,74 m<sup>3</sup> ).

După extracția pigmenților din petale, deșeurile reprezintă o masa umedă, care conține apă legată – 60,0 kg, care conține circa 2/3 (40 kg) de fibre insolubile (preponderent celuloză în starea de microfibrile, caracteristică plantelor superioare).

6. Concentrația sumară a pigmenților în extractul sumar, obținut după realizarea celor 4 cicluri de extracție și colectarea tuturor fracțiunilor obținute:

$$C_c = \frac{m_c \cdot 100}{740}, \quad (\text{A2.5})$$

unde:  $C_c$  – concentrația sumară a pigmenților roșu (cartamina în forma ei nu prea stabilă, hidratată) și galben (care conține trei chalcone de bază) în extract, %

$$C_c = \frac{12 \cdot 100}{740} = 1,62 \%$$

7. Este evident faptul, că în cazul lucrului neîntrerupt al liniei tehnologice, randamentul sumar va crește datorită diminuării pierderilor. Dar, în cazul necesității efectuării doar unui ciclu deplin de producere, în procesul de extracție a pigmenților și eliminării petalelor din extract, pierderile sumare de extract lichid vor constitui maximum 5%.

$$\Delta V = 740 \frac{5}{100} = 37 \approx 40 \text{ L}, \quad (\text{A2.6})$$

unde:  $\Delta V$  – volumul de pierderi de extract, L;

740 - volumul sumar al extractului de pigmenți, L.

8. Pierderile pigmenților, care se găsesc în 40 L de extract, kg;

$$\Delta C = \frac{40 \cdot 1,62}{100} = 0,45 \text{ kg}, \quad (\text{A2.7})$$

unde:  $\Delta C$  – pierderile pigmenților în procesul de extracție, kg.

9. Conținutul total de pigmenți din extractul, care nu a suferit pierderi:

$$C_m = 12,0 - 0,45 = 11,55 \text{ kg}, \quad (\text{A2.8})$$

unde:  $C_m$  – masa pigmenților roșu și galben în volumul extractului, kg.

Volumul extractului de pigmenți, minus pierderile, constituie 700 L

10. Conținutul pigmentilor în volumul extractului de 700 L:

$$C_c = \frac{(m_c - 0,45) \cdot 100}{700}, \quad (\text{A2.9})$$

$$C_c = \frac{100 \cdot 11,55}{700} = 1,65 \%$$

unde:  $C_c$  – masa pigmentilor în extract 11,55 kg, concentrația 1,65 %.

11. Pentru optimizarea consumului de energie și realizarea sarcinii tehnologice de a obține coloranți în forma de pasta concentrată, s-a programat de concentrat extractul diluat de pigmenți, obținut la procesarea petalelor uscate, de la concentrația inițială a pigmentilor de circa 1,65 % până la concentrația de 25,0 %.

$$EC = 700 \cdot \frac{1,65}{25} = 46,2 \text{ kg}, \quad (\text{A2.10})$$

unde:  $EC$  – volumul extractului concentrat, care constituie 46,2 kg și conține 11,55 kg de pigmenți (toate calcone, în forma hidratată, solubilă). Ponderea pigmentilor în concentratul obținut este de circa 25,0 %, ce corespunde stării lichide a extractului. Menținerea stării lichide a concentratului de pigmenți este necesară pentru etapa ulterioară de separare a cartaminei.

12. Cantitatea de apă evaporizată în procesul de concentrare a extractului:

$$\Delta A = 700 - 46,2 = 654 \text{ L}, \quad (\text{A2.11})$$

unde:  $\Delta A$  – cantitatea de apă evaporizată din volumul extractului de 700 L

Procesarea concentratului de pigmenți:

Concentratul de pigmenți, datorită conținutului formeii hidratate de cartamină și izocartamină, nestabile în absența celulozei, repede va pierde din componentul cel mai scump (pigmentul roșu), și trebuie supus procesării imediat după obținerea.

13. Din totalitatea pigmentilor 11,55 kg, concentrația pigmentului roșu constituie 5,0 %

$$PR = \frac{11,55 \cdot 5,0}{100} = 0,58 \text{ kg},$$

unde:  $PR$  – randamentul pigmentului roșu (amestecului de cartamina și izocartamină) în stare liberă, necomplexată pe celuloză.

#### 14. Separarea pigmentului roșu din extractul concentrat

Separarea pigmentului roșu din extract se realizează prin formarea complexului cu celuloză: Aici se exemplifică calcule pentru obținerea complexului celuloza – pigment roșu, în care raportul componentelor este de 1 : 1. Trebuie de menționat, că în caz de necesitate, raportul Cartamină : Celuloză pentru formarea CCC poate fi cuprins în limitele 1 : 1 până la 10 : 1. În ultimul caz colorantul obținut va fi de culoare roză deschisă. Raportul 1:1 asigură saturarea celulozei cu cartamină, adică, obținerea colorantului de o culoare magenta foarte intensă.

Pornind de la PR = 0,58 kg, se obține:

$$0,58 \text{ pigment roșu} + 0,58 \text{ celuloza} = 1,2 \text{ kg CCC}$$

Un avantaj al celulozei ca „purtătorului” de cartamină constă în proprietatea celulozei practic de a nu se îmbiba. Din aceasta cauză, CCC proaspăt obținut, filtrat ori centrifugat, nu conține cantități mari de apă. Noi am apreciat ponderea apei în complexul hidratat fiind egală cu 15,0%, astfel, masa apei în complexul hidratat este de  $1,2 \cdot 0,15 = 0,18 \text{ kg}$ .

Masa complexului hidratat:

$$\text{PRS} = 1,2 + 0,18 \text{ H}_2\text{O} = 1,38 \text{ kg}, \quad (\text{A2.12})$$

unde: PRS – masa complexului hidratat în stare solidă, kg

#### 15. Concentrația pigmentului galben în extract concentrat

După separarea din extract complexul pigmentului roșu hidratat, având masa de 1,38 kg, și având în vedere, că volumul inițial al extractului constituie 46,2 kg, masa extractului concentrat, care conține doar pigmentul galben constituie:

$$M_{\text{ex}} = 46,2 - 1,38 = 44,8 \text{ kg}, \quad (\text{A2.13})$$

unde:  $M_{\text{ex}}$  – masa extractului cu pigment galben, kg

Concentrația pigmentului galben în masa extractului 44,8 kg constituie 23,2 %

$$\text{PG} = \frac{44,8 \cdot 23,2}{100} = 10,4 \text{ kg}, \quad (\text{A2.14})$$

unde: PG – masa pigmentului galben în extract concentrat, kg;

23,2 – concentrația pigmentului galben în extract, %

Masa pigmentului galben în extract concentrat – 10,4 kg

## 16. Randamentul coloranților

În etapa finală de fabricare a coloranților roșu și galben, pierderile în procesele de deshidratare și dozare s-au programat până la 5,0 %, cu condiția realizării doar a unui ciclu deplin de producere.

### 16.1. Randamentul coloranților, ca produse produs finite

Colorantul roșu (CCC):

$$R_R = \frac{0,58 \cdot 95}{100} = 0,55 \text{ kg} \quad (\text{A2.15})$$

$$R_{Rp} = \frac{0,55}{0,6} \cdot 100 = 91,6\%, \quad (\text{A2.16})$$

unde:  $R_R$  – masa minimă a colorantului roșu (CCC), kg, obținută după procesarea partidei de petale cu masa de 50 kg;

$R_{Rp}$  – randamentul final al colorantului roșu, %

Colorantul galben:

$$R_G = \frac{10,4 \cdot 95}{100} = 9,88 \text{ kg} \quad (\text{A2.17})$$

$$R_{Gp} = \frac{9,88}{11,4} \cdot 100 = 86,6\%, \quad (\text{A2.18})$$

unde:  $R_R$  – randamentul colorantului galben, kg, obținută după procesarea partidei de petale cu masa de 50 kg;

$R_{Rp}$  – randamentul colorantului galben, %.

### 16.2. Randamentul integral a coloranților galben și roșu în raport cu concentrația lor în petale:

$$R_{int} = \frac{0,55 + 9,88}{12,0} = 86,9\%, \quad (\text{A2.19})$$

unde:  $R_{int}$  – randamentul integral a coloranților roșu și galben, %;

12,0 – conținutul total al coloranților (pigmenților) în 50 kg de petale, kg.

Concluzie:

Randamentul integral a coloranților roșu (CCC) și galben (YFDS),  
extrași și separați din petale, constituie 86,9%.



### 17. Calculul consumului de energie termică pentru vaporizarea apei din extractul de pigmenți

Consumul integral de energie termică pentru evaporarea apei include două componente:

- consumul de energie termică pentru încălzirea extractului,  $Q_1$ ;
- consumul de energie termică pentru a vaporiza apa din extract,  $Q_2$ .

$$Q = Q_1 + Q_2, \quad (\text{A2.20})$$

unde:  $Q$  – consumul sumar de energie termică,  $\text{kJ} / \text{kg}$ .

Calculul consumului de energie termică pentru încălzirea extractului până la temperatura de vaporizare a apei se efectuează cu ajutorul relației (21):

$$Q_1 = m \cdot c_e \cdot (t_f - t_{in}), \quad (\text{A2.21})$$

unde:  $m$  – masa extractului,  $\text{kg}$ ;

$c_e$  – capacitatea termică specifică a extractului de pigmenți,  $\text{J} / \text{kgK}$ ;

$t_{in}$  – temperatura inițială a extractului,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$t_f$  – temperatura de vaporizare a apei din extract,  $^{\circ}\text{C}$ .

Capacitatea termică specifică a extractului de pigmenți,  $c_e$ , se determină în funcție de concentrația și capacitatea termică ale substanțelor uscate, evident, ținând cont și de conținutul și capacitatea termică a apei, care se supune evaporării.

$$c_e = A \cdot c_a + SU \cdot c_{su}, \quad (\text{A2.22})$$

unde:  $c_a$  – capacitatea termică specifică a apei, ( $c_a = 4,19 \text{ J} / \text{kg}^{\circ}\text{K}$ );

$A$  – concentrația medie de apă în extract,  $A = 84 \%$  sau  $0,84$ ;

$c_{su}$  – capacitatea termică specifică a substanțelor uscate ( $c_{su} = 1,47 \text{ J} / \text{kg}^{\circ}\text{K}$ );

$SU$  – concentrația medie de substanță uscată în extract,  $SU = 16 \%$  sau  $0,16$ .

Capacitatea termică specifică a substanțelor uscate, se determină cu ajutorul relației (23):

$$c_e = 4,19 \cdot A + 1,47 \cdot SU$$

$$c_e = 4,19 \cdot 0,84 + 0,16 \cdot 1,47 = 3,52 + 0,24 = 3,76 \text{ J} / \text{kgK} \quad (\text{A2.23})$$

$Q_1$  – consumul de energie termică pentru încălzirea extractului de la  $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  până la temperatura de fierbere a extractului,  $t = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ :

$$Q_1 = 654 \cdot 3,76 (50 - 20) = 73,8 \text{ kJ} / \text{kg} \quad (\text{A2.24})$$

Căldura specifică de vaporizare,  $L$ , indică cantitatea de căldură, necesară pentru a transforma 1 kg de apă lichidă în vapori la punctul de fierbere. Vaporizarea apei se realizează în aparat rotativ de vaporizare sub vid la presiunea:  $1,01 \cdot 10^4$  Pa sau la 0,1 atmosfere.

- Temperatura fierberii și vaporizarea apei din extract la  $P_a = 1,01 \cdot 10^4$  este  $t \approx 50^\circ\text{C}$
- Căldura specifică de vaporizare a apei la  $t = 50^\circ\text{C}$  este  $L = 2380$  J / kg
- Consumul de energie termică pentru a vaporiza apa din extract:

$$Q_2 = m \cdot L, \quad (\text{A2.25})$$

$$Q_2 = 654 \cdot 2380 = 1556,5 \text{ kJ/kg}$$

unde:  $m$  – masa extractului, kg;

$L$  – căldura specifică de vaporizare a apei la  $t = 50^\circ\text{C}$

Consumul de energie termică sumar pentru a evapora 654 kg de apă din extract:

$$Q = Q_1 + Q_2 = 73,8 + 1556,5 = 1630,3 \text{ kJ/kg} \quad (\text{A2.25})$$

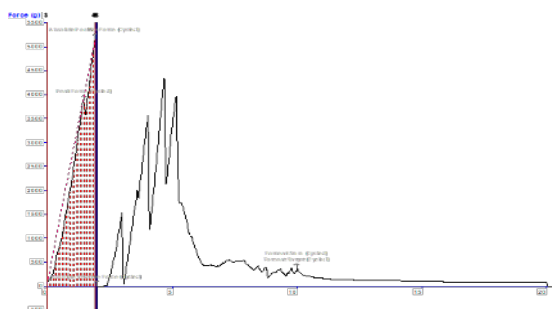
Consumul de energie termică pentru vaporizarea 1,0 kg de apă din extract de pigmenți:

$$Q_{sp} = 1630,3 / 10,43 = 156,4 \quad (\text{A2.27})$$

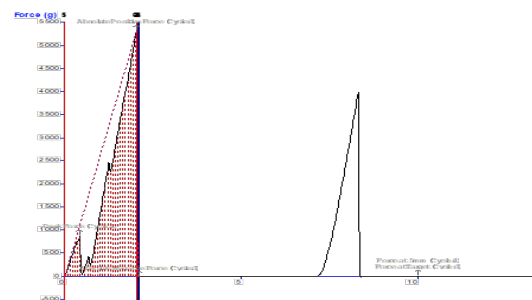
**Tabelul A2.1. Parametrii tehnici a liniei tehnologice de fabricare a coloranților**

Nr.	Parametrul tehnic de ieșire a liniei tehnologice de producere	Unitate de măsură	Procesarea a 50,0 kg petale	Consum la obținerea 1,0 kg colorant
1.	Cantitatea petalelor procesate	kg	50,0	5,0
2.	Durata ciclului de obținere a coloranților	h	3,5 – 5,0	3,0 – 3,5
3.	Randamentul integral a coloranților	kg	10,20 – 10,43	1,0
4.	Randamentul integral a coloranților	%	80 – 90	87,0
5.	Randamentul colorantului roșu	%	85 – 95	85 – 90
6.	Randamentul colorantului galben	%	80 – 90	80 – 90
7.	Pierderile coloranților	%	5,0 – 10,0	7,0 – 10,0
8.	Consumul de energie termică	kJ/kg	1630,3	156,4
9.	Consumul de apă potabilă	m <sup>3</sup>	0,5 – 0,2	0,05 – 0,06
10.	Consumul de apă condensată	m <sup>3</sup>	0,2 – 0,21	0,02 – 0,021
11.	Deșeurile petalelor decolorate	kg	60,0 – 0,05	5,5 – 6,0

Anexa 3. Curbele de formare a forței a masei de caramel pe bază de sirop de glucoză



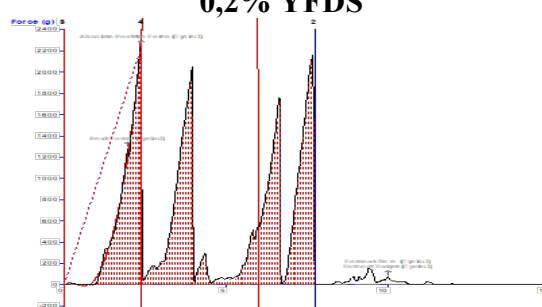
**Fig. A3.1. Curba de formare a forței a masei de caramel pe bază de glucoză, proba martor**



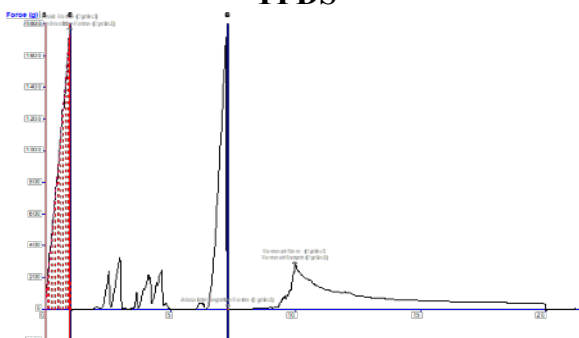
**Fig. A3.2. Curba de formare a forței a masei de caramel pe bază de glucoză, cu 0,2% YFDS**



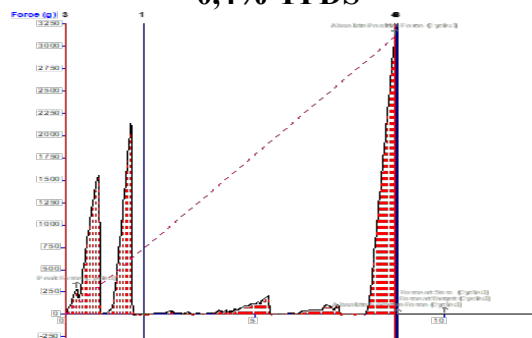
**Fig. A3.3 Curba de formare a forței a masei de caramel pe bază de glucoză, cu 0,3% YFDS**



**Fig. A3.4. Curba de formare a forței a masei de caramel pe bază de glucoză, cu 0,4% YFDS**

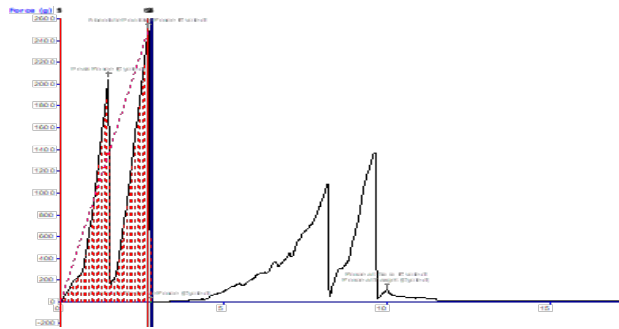


**Fig. A3.5. Curba de formare a forței a masei de caramel pe bază de glucoză, cu 1,0% YFDS**

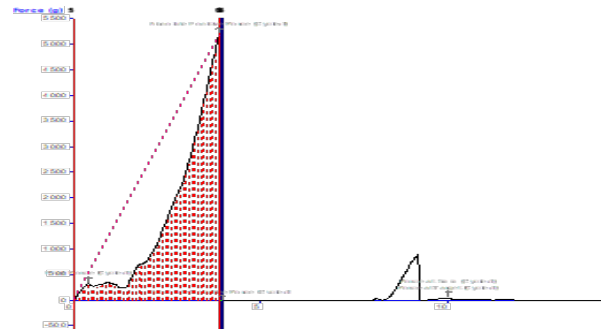


**Fig. A3.6. Curba de formare a forței a masei de caramel pe bază de glucoză, cu tartrazina**

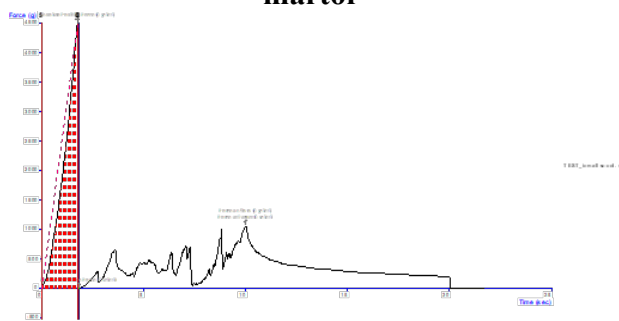
Anexa 4. Curbele de formare a forței a maselor de caramel pe bază de izomalt



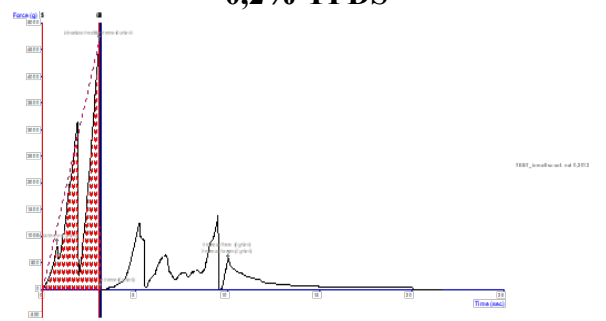
**Fig. A4.1. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe bază izomalt, proba martor**



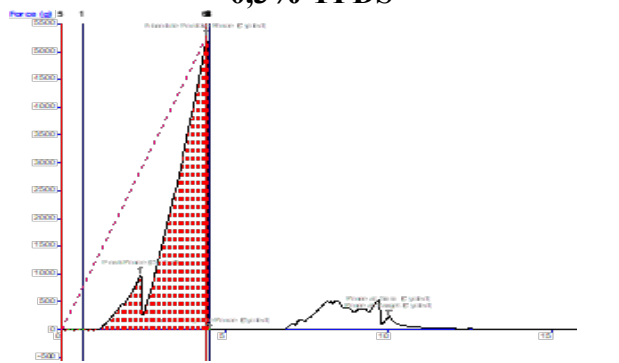
**Fig. A4.2. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe bază izomalt, cu 0,2% YFDS**



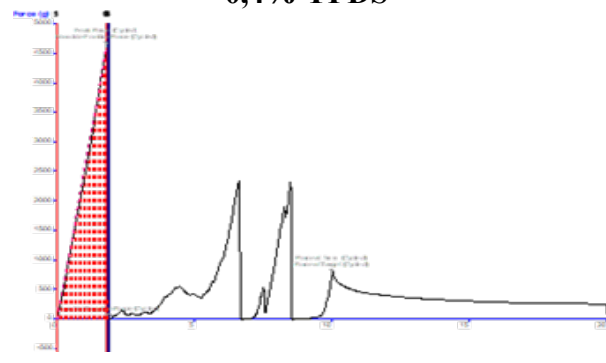
**Fig. A4.3. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe bază izomalt, cu 0,3% YFDS**



**Fig. A4.4. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe bază izomalt, cu 0,4% YFDS**

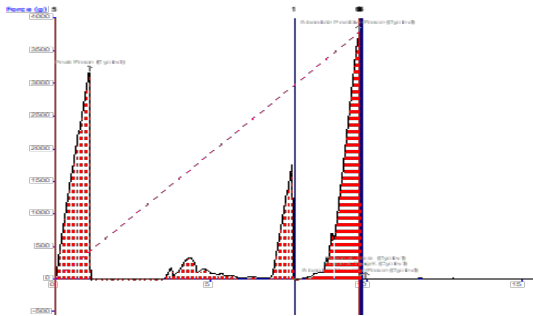


**Fig. A4.5. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe bază izomalt, cu 1,0% YFDS**

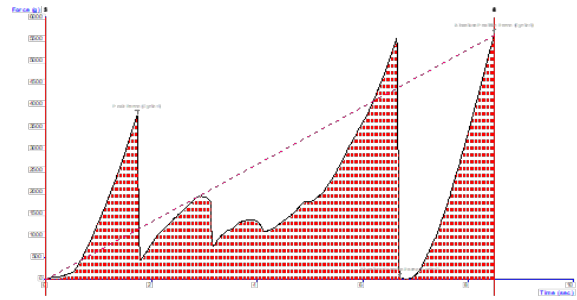


**Fig. A4.6. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe bază izomalt, cu tartrazian**

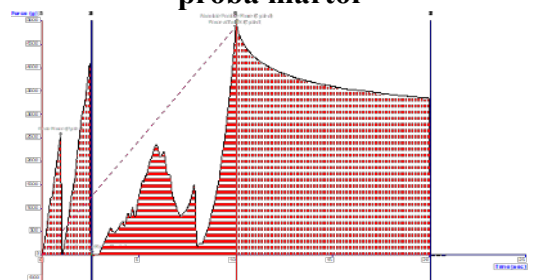
Anexa 5. Curbele de formare a forței a maselor de caramel pe bază de melasă



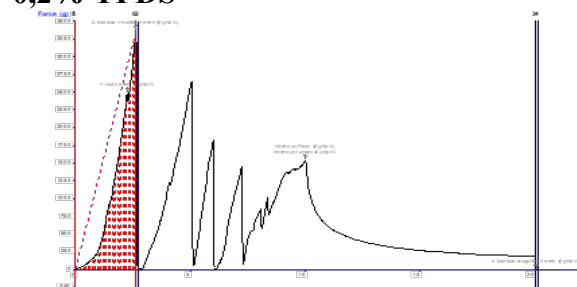
**Fig. A5.1. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe baza de melasă, proba martor**



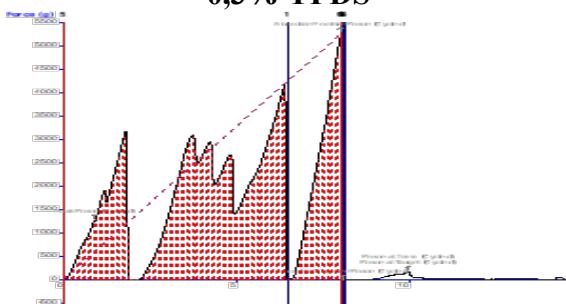
**Fig. A5.2. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe baza de melasă, cu 0,2% YFDS**



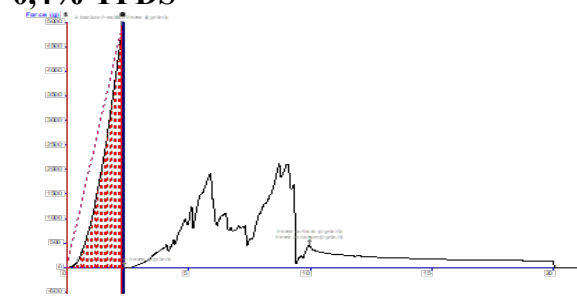
**Fig. A5.3. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe baza de melasă, cu 0,3% YFDS**



**Fig. A5.4. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe baza de melasă, cu 0,4% YFDS**



**Fig. A5.5. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe baza de melasă, cu 1,0% YFDS**



**Fig. A5.6. Curba de formare a forței a maselor de caramel pe baza de melasă, cu tartrazina**



REPUBLICA MOLDOVA

Agenția de Stat pentru  
Proprietatea Intelectuală

**BREVET**  
DE INVENȚIE  
DE SCURTĂ DURATĂ

Nr. 1453

Eliberat în temeiul Legii nr. 50/2008 privind protecția invențiilor

Titlul: **Procedeu de obținere a coloranților din petale de  
Șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.)**

Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD

Data depozit: 2019.12.23

Durata brevetului : 6 ani

Descrierea invenției, revendicările și desenele constituie parte  
integrantă a prezentului brevet de invenție de scurtă durată



Director General



CHIȘINĂU





REPUBLICA MOLDOVA

Agenția de Stat pentru  
Proprietatea Intelectuală

**BREVET**  
DE INVENȚIE  
DE SCURTĂ DURATĂ

Nr. 1609

eliberat în temeiul Legii nr. 50/2008 privind protecția invențiilor

Titlul: **Procedeu de obținere a colorantului roșu în formă  
de pulbere din petale de Șofrănel**

Titular: UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD

Data depozit: 2020.12.24

Durata brevetului : 6 ani

Descrierea invenției, revendicările și desenele constituie parte  
integrantă a prezentului brevet de invenție de scurtă durată



Director general



CHIȘINĂU



REPUBLICA MOLDOVA

Agenția de Stat pentru  
Proprietatea Intelectuală

**BREVET  
DE INVENȚIE  
DE SCURTĂ DURATĂ**

Nr. **1625**

eliberat în temeiul Legii nr. 50/2008 privind protecția invențiilor

Titlul: **Procedeu de fabricare a iaurtului**

Titular: **UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI, MD**

Data depozit: **2021.11.05**

Durata brevetului : **6 ani**

Descrierea invenției, revendicările și desenele constituie parte integrantă a prezentului brevet de invenție de scurtă durată



Director general



CHIȘINĂU



### Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemnata, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Prenumele și NUMELE

---

Semnătura

---

Data

---

Chișinău, 2024

## INFORMAȚII PERSONALE

SAVCENCO ALEXANDRA



📍 or. Chișinău, str. Academiei 9/2, ap.15, MD-2028, Moldova

☎ +373 79 078 721

✉ alexandra.savcenco@tpa.utm.md

Data nașterii 09/09/1993 | Naționalitatea Moldoveancă

## EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

02.10.2023 – prezent Șefa Centrului de Instruire și Transfer Tehnologic în Industria Alimentară  
29.09.2023 – prezent Asistentă universitară, dEpartamentul Tehnologia Produselor Alimentare  
10.11. 2020 – 30.10.2023 Ingineră , Departamentul Tehnologia Produselor Alimentare, Facultatea Tehnologia Alimentelor

## STUDII

2018-prezent Studii ciclul III, Doctorat, Universitatea Tehnică a Moldovei, Școala Doctorală  
Specialitatea: 253.06 – Tehnologii biologice și chimice în industria alimentară  
2016-2018 Studii ciclul II, Master, Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea Tehnologia Alimentelor, Calitatea și Securitatea Produselor Alimentare  
2012 – 2016 Studii ciclul I, Licență, Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea de Tehnologie și Management în Industria Alimentară, Tehnologia Produselor Alimentare  
Cel mai bun student al anului universitar 2014-2015. **Diploma de gradul III.**

## STAGII

03.02.2020-02.05.2020 Bursa de mobilitate Erasmus+  
Slovak University of Agriculture in Nitra, Faculty of Agrobiology and Food Resources, Slovakia

## PARTICIPĂRI LA PROIECTE DE CERCETARE-DEZVOLTARE, INOVARE ȘI TRANSFER TEHNOLOGIC

2018 – 2019 Proiect Instituțional 15.817.02.30A - „Elaborări metodologice și tehnice pentru modernizarea tehnologiei de procesare a nucilor (*Juglans regia* L.) cu utilizarea componentelor biologic active în produse alimentare funcționale”.  
2020 – 2023 Proiect de stat 20.80009.5107.09 - „Ameliorarea calității și siguranței alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară ”.

## DATE STATISTICE PRIVIND LUCRĂRILE PUBLICATE

Capitole în monografie – **2**; articole în reviste: Web of Science și SCOPUS – **1**, de tipul B+ - **3**, în lucrările conferințelor științifice naționale – **1**; teze în lucrările conferințelor științifice internaționale (peste hotare) – **4**; teza în lucrările conferințelor științifice internaționale (Republica Moldova) – **3**; în lucrările conferințelor științifice naționale -**3**; brevete de invenție - **3**

## PREMII ȘI DISTINCȚII

**Diploma de merit** a Comitetului Sindical UTM, pentru activitatea didactico - științifică “Avangarda academică”, ediția III-a, 2022-2023  
The 7<sup>th</sup> Innovation and Creative Education Fair for Youth ICE-USV, 2023.  
**Medalia de Bronz.**  
The 25th International exhibition of inventions, INVENTICA, Iasi, Romania, 2021. **Medalia de Argint.**  
European Exhibition of Creativity and Innovation: proced. of the 13<sup>th</sup> edition EUROINVENT, Iasi, Romania, 2021. **Medalia de Aur.**  
Expoziția Internațională Specializată INFOINVENT, Chișinău, Republica Moldova. **Medalia de bronz.**

International fair of innovation and creative education for youth, ICE - USV, 5<sup>th</sup> Edition, Suceava, România.. **Medalia de Bronz**

Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT, ediția a XVIII-a, Cluj-Napoca, România, 2020. **Diploma de Excelență, Medalia de Aur și premiul "Augustin Maior",**

Salonul Internațional al Cercetării Științifice, Inovării și Inventicii PRO INVENT, ediția a XX-a, Cluj-Napoca, România, 2022. **Medalia de Aur și Diploma de Apreciere de la Ministerul Sănătății al Republicii Moldova, Agenția Națională pentru Sănătate Publică.**

#### COMPETENȚE PERSONALE

Alte limbi străine cunoscute	INTELEGERE		Rusă VORBIRE		SCRIERE
	Ascultare	Citire	Participare la conversație	Discurs oral	
Română	C1/2	C1/2	C1/2	C1/2	C1/2
Engleză	B1/2	B1/2	B1/2	B1/2	B1/2

Niveluri: A1/2: Utilizator elementar - B1/2: Utilizator independent - C1/2: Utilizator experimentat  
Cadrul european comun de referință pentru limbi străine

#### COMPETENȚE ȘI APTITUDINI TEHNICE

Operare PC: Microsoft Office™ tools (Word™, Excel™, PowerPoint™), AutoCAD

Abilități de lucru în laboratoarele științifice privind cercetarea proprietăților fizico-chimice, tehnologice, microbiologice ale produselor alimentare

Abilități de lucru pe cromatograf lichid de înaltă performanță, Shimadzu "Provincience-i LC-2030C 3D-Plus"

#### CURSURI DE DEZVOLTARE PERSONALĂ

20.10.2013-15.02.2014

Certificat de calificare profesională "Sommelier"

10.10.2022-16.11.2022

Certificat de participare la cursul de Dicție și Discurs Public

#### PERMIS DE CONDUCERE

B