



Universitatea Națională de Știință și Tehnologie
POLITEHNICA București
Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii
Domeniul: Inginerie Chimică



Valorificarea extractelor vegetale din materii prime autohtone pentru obținerea de produse cu caracter antioxidant

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducătorul tezei de doctorat:

Prof. Dr. Ing. Raluca STAN

Autorul tezei:

Ing. Ana-Maria DRĂGHICI-POPA

- 2025 -

CUPRINS

| | |
|---|----|
| INTRODUCERE | 3 |
| I. CONTRIBUȚII ORIGINALE..... | 5 |
| I.1. Obiectivele studiului..... | 5 |
| I.2. Materiale și metode utilizate..... | 5 |
| I.3. Rezultate și discuții privind optimizarea procesului de extracție convențională a polifenolilor din porumbe | 6 |
| I.4. Rezultate și discuții privind optimizarea procesului de extracție asistată de ultrasunete a polifenolilor din porumbe | 9 |
| I.5. Rezultate și discuții privind obținerea și utilizarea extractelor polifenolice din tescovina de struguri în vederea obținerii unor loțiuni cu efect fotoprotector..... | 11 |
| I.6. Rezultate și discuții privind studiul impactului metodelor verzi asupra extracției polifenolilor din semințele de in | 13 |
| II. Concluzii generale..... | 14 |
| Diseminarea rezultatelor | 16 |
| Bibliografie | 18 |

INTRODUCERE

Polifenolii reprezintă o clasă de compuși bioactivi de origine vegetală, cunoscuți pentru proprietățile lor antioxidante, antiinflamatorii și antimicrobiene. (Vega, 2025). În ultimele două decenii, interesul pentru investigarea polifenolilor a fost demonstrat de numeroasele lucrări legate de extracția și separarea compușilor polifenolici (Mojzer, 2016).

Principala metodă de obținere a acestor compuși bioactivi, extrem de necesari în industria alimentară și farmaceutică, este extracția din surse vegetale (Wani, 2023). Bineînțeles, extracția polifenolilor din surse mai puțin valorificate, precum porumbele sau semințele de in, sau din reziduuri alimentare, precum tescovina de struguri, reprezintă o strategie sustenabilă, care permite recuperarea unor compuși bioactivi, reducând risipa și impactul asupra mediului.

Porumbele (fructele de *Prunus spinosa* L.) au diverse proprietăți farmacologice, precum: diuretice, antiinflamatoare, spasmolitice etc. În ciuda tuturor acestor proprietăți benefice, din cauza gustului astringent sunt greu de găsit pe piață produse alimentare din porumbe. În ceea ce privește extracția polifenolilor, porumbele, ca materie primă, nu a făcut obiectul multor studii, deși în literatură se prezintă date care arată proprietățile antioxidante remarcabile ale extractelor din porumbe (Oancea, 2024). De asemenea, în literatură există date care au arătat efectul antibacterian al extractului apos din porumbe asupra tulpinii de *Pseudomonas sp.* (Gegiu, 2015). În plus, extractul etanolic prezintă activitate antimicrobiană împotriva *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella abony* și *Candida albicans* (Velickovic, 2014).

Tescovină de struguri, o altă materie primă potrivită pentru extracția polifenolilor, reprezintă un produs secundar rezultat din industria vinului care încă mai conține compuși care pot fi valorificați. Gestionarea deșeurilor, precum tescovină de struguri, reprezintă o preocupare importantă pentru mediu, iar utilizarea acesteia pentru obținerea extractelor polifenolice poate avea avantaje economice semnificative (Wani, 2023). Compoziția fenolică a tescovinei de struguri variază foarte mult în funcție de soiului de struguri, de condițiile climatice, de tipul de sol, de gradul de coacere și de procesul de vinificație (Georgiev, 2014). Literatura atribuie cojilor de struguri activitatea antioxidantă a strugurilor, 90% din acest efect este datorat prezenței antocianilor (Yilmaz, 2004).

De asemenea, în literatură nu se găsesc multe date privind izolarea și identificarea compușii polifenolici din semințele de in și proprietățile asociate acestora (Wang, 2024). Din datele disponibile, extractul din semințe de in contribuie la reducerea nivelului de colesterol (Shim, 2015) și prezintă un puternic efect antibacterian asupra *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella*, *Pseudomonas fluorescens* și *Listeria monocytogenes* (Wang, 2024).

În acest context, studiul de față este de actualitate, deoarece abordează provocările extracției eficiente a polifenolilor din materii vegetale mai puțin valorificate, având în vedere caracteristicile specifice ale fiecărei metode utilizate. Totodată, propune optimizarea parametrilor de extracție pentru obținerea unui randament maxim și implementarea unor metode sustenabile, cu consum redus de solvenți toxici și impact minim asupra mediului.

Această cercetare se încadrează în domeniul inginerie chimică, având implicații directe în optimizarea proceselor de extracție a compușilor bioactivi și în dezvoltarea de produse farmaceutice și alimentare.

Astfel, obiectivul general al studiului experimental din această lucrare a fost de a optimiza metodele de extracție a polifenolilor din trei materii vegetale (porumbe, tescovina de struguri și semințe de in) în vederea obținerii extractelor naturale cu aplicabilitate în industria farmaceutică și alimentară.

Din obiectivul general al studiului rezultă următoarele obiective specifice:

- Optimizarea extracției clasice a polifenolilor din porumbe.
- Optimizarea extracției asistate de ultrasunete a polifenolilor din porumbe.
- Obținerea și utilizarea extractelor polifenolice din tescovina de struguri în vederea obținerii unor loțiuni cu efect fotoprotector.
- Utilizarea combinată a tehnologiilor de extracție cu microunde și cu ultrasunete pentru creșterea randamentului de extracție a polifenolilor din semințele de in.

Prin urmare, această lucrare aduce contribuții semnificative în domeniul extracției polifenolilor, propunând soluții pentru optimizarea proceselor de extracție, implementarea unor metode de extracție sustenabile și utilizarea extractelor în vederea obținerii unor loțiuni cu efect fotoprotector. Rezultatele vor putea fi aplicate în industrie, contribuind la dezvoltarea unor noi produse farmaceutice și alimentare.

I. CONTRIBUȚII ORIGINALE

I.1. Obiectivele studiului

Scopul studiului prezentat în această lucrare a fost de a optimiza metodele de extracție a polifenolilor din trei materii vegetale (porumbe, tescovina de struguri și semințe de in) în vederea obținerii extractelor naturale cu aplicabilitate în industria farmaceutică și alimentară.

Obiectivele principale ale studiului experimental sunt următoarele:

- O1:** Optimizarea extracției clasice a polifenolilor din porumbe.
- O2:** Optimizarea extracției asistate de ultrasunete a polifenolilor din porumbe.
- O3:** Obținerea și utilizarea extractelor polifenolice din tescovina de struguri în vederea obținerii unor loțiuni cu efect fotoprotector.
- O4:** Utilizarea combinată a tehnologiilor de extracție cu microunde și cu ultrasunete pentru creșterea randamentului de extracție a polifenolilor din semințele de in.

I.2. Materiale și metode utilizate

Pentru obținerea extractelor polifenolice din materia primă vegetală (porumbe/ tescovina de struguri/ semințe de in) s-au utilizat atât metode convenționale, cât și neconvenționale (extracție cu ultrasunete, extracție cu microunde, extracție combinată cu ultrasunete și microunde), utilizând solvenți precum etanol, apă sau acetonă.

După obținerea extractelor, acestea s-au analizat prin metode spectrofotometrice: analiză Folin-Ciocalteu, analiza activității antioxidante prin metoda CUPRAC, analiza spectrofotometrică a conținutului de antociani și determinarea conținutului total de polifenoli utilizând indicele OD280. De asemenea, determinarea profilului chimic s-a realizat prin analiza HPLC și prin spectrometrie de masă de înaltă rezoluție.

Pentru obținerea loțiunilor cu efect fotoprotector, extractele obținute din tescovina de struguri s-au amestecat cu o bază de loțiune comercială. S-a determinat efectul fotoprotector al extractelor, iar apoi s-a realizat analiza efectului fotoprotector al loțiunilor care conțin extractele prin metoda COLIPA.

Toate măsurătorile experimentale au fost efectuate în triplicat, iar rezultatele sunt prezentate ca valoare medie \pm abatere standard (SD). Pentru a evalua factorii procesului care au influențat semnificativ ($p < 0,05$), s-a utilizat analiza ANOVA cu un singur factor și testul HSD Tukey. Valorile variabilelor dependente obținute la diferite niveluri ale factorilor de extracție au fost procesate utilizând analiza componentelor principale (PCA) (Bucșe, 2022; Calcan, 2022; Egri, 2022). Coeficientul de corelație Pearson (r) a fost utilizat pentru a evalua puterea corelațiilor liniare dintre variabilele dependente. De asemenea, a fost utilizată metoda suprafeței de răspuns pentru a cuantifica efectele factorilor de proces. Analiza statistică și optimizarea factorilor au fost realizate utilizând XLSTAT versiunea 2019.1 (Addinsoft, New York, NY, SUA) și STATISTICA versiunea 10.0 (StatSoft Inc., Tulsa, OK, SUA). De asemenea, ca modele experimentale au fost selectate Plackett-Burman Design și Central Composite Design.

I.3. Rezultate și discuții privind optimizarea procesului de extracție convențională a polifenolilor din porumbe

Acest capitol a urmărit stabilirea condițiilor optime pentru extracția clasică a polifenolilor din fructele de *Prunus spinosa* L. Au fost studiate efectele următorilor parametri de extracție: concentrația de etanol în solventul de extracție (c_{et}), temperatura de extracție (t) și timpul de extracție (τ). Factorii de răspuns ai procesului au fost: conținut total de fenolici (TPC), conținutul total antociani (TAC), capacitatea antioxidantă (AC), conținutul de acid protocatecuic (PA), conținutul de acid cafeic (CA), conținutul de acidul vanilic (VA), conținutul de rutin hidrat (RH) și conținutul de quercetina (Q). Rezultatele acestui capitol au fost publicate în articolul “*Effects of Extraction Process Factors on the Composition and Antioxidant Activity of Blackthorn (Prunus spinosa L.) Fruit Extracts*” (Drăghici-Popa, 2023).

Astfel, valoarea medie maximă a TPC (37,23 mg GAE/g DM) a fost obținută la următoarele niveluri optime ale factorilor de proces: $c_{et} = 50\%$, $\tau = 30$ min și $t = 60$ °C. Valorile TPC obținute în acest studiu, adică 4,50 - 37,40 mg GAE/g DM (1,39 - 11,59 mg GAE/g fructe proaspete), au fost în concordanță cu cele raportate în literatura de specialitate (Opriș, 2021)

Efectele factorilor de proces (c_{et} , τ și t) asupra conținutului total de polifenoli a fost cuantificate folosind modelul de regresie al suprafeței de răspuns descris cu ecuația (1), unde coeficienții de regresie au fost obținuți pe baza datelor experimentale.

$$TPC_{pred} = -24.18 + 0.782c_{et} - 0.008c_{et}^2 + 0.237\tau - 0.001\tau^2 + 1.208t - 0.010t^2 \quad (1)$$

Valorile statistice caracteristice modelului de regresie indică o bună concordanță între datele experimentale și cele prezise.

Funcția de dezirabilitate, $d(Y)$, este definită de ecuația (2) (Dima, 2020), unde $L_Y = 4,71$ mg GAE/g DM și $U_Y = 37,23$ mg GAE/g DM sunt limitele inferioare și superioare ale răspunsului procesului. În condiții optime, răspunsul procesului este $Y_{opt} = TPC_{pred,opt} = 35,92$ mg GAE/g DM și funcția de dezirabilitate este $d(Y_{opt}) = 0,96$.

$$d(Y) = \begin{cases} 0 & \text{if } Y < L_Y \\ \frac{Y - L_Y}{U_Y - L_Y} & \text{if } L_Y \leq Y \leq U_Y \\ 1 & \text{if } Y > U_Y \end{cases} \quad (2)$$

Culoarea specifică a fructelor de *Prunus spinosa* indică un conținut ridicat de antociani (Tahirović, 2018), așa cum s-a confirmat și în studiul de față. Valorile TAC obținute în acest studiu, adică 0,03 - 0,42 mg C3GE/g DM (0,01 - 0,13 mg C3GE/g fructe proaspete), au fost în concordanță cu cele raportate în literatură. Conținutul de antociani obținut de Tahirovic și colab. prin extracția cu ultrasunete cu 50% etanol (0,97 mg C3GE/g DM) evidențiază influența puternică a ultrasunetelor asupra extracției antocianilor (Tahirović, 2018).

Efectele factorilor de proces (c_{et} , τ și t) asupra conținutului total de antociani au fost cuantificate folosind modelul de regresie al suprafeței de răspuns descris de ecuația (3), unde coeficienții de regresie au fost estimați pe baza datelor experimentale.

$$TAC_{pred} = (-0.28 + 7.82c_{et} - 0.08c_{et}^2 + 2.37\tau - 0.01\tau^2 + 12.1t - 0.10t^2) \times 10^{-3} \quad (3)$$

În ceea ce privește activitatea antioxidantă (AC), efectul c_{et} a fost similar cu cel asupra TPC și TAC . Mai mult, AC (19,49 - 68,04 $\mu\text{mol TE/g DM}$, 6,04 - 21,09 $\mu\text{mol TE/g fructe proaspete}$) a fost foarte puternic corelat cu TPC ($r = 0,997$) și TAC ($r = 0,988$). Cea mai mare valoare medie a AC la $t = 30$ °C (56,82 $\mu\text{mol TE/g DM}$) a fost atinsă pentru $c_{et} = 50\%$ și cea mai scăzută valoare medie (20,30 $\mu\text{mol TE/g DM}$) pentru $c_{et} = 100\%$. Pentru $c_{et} = 50\%$, valoarea medie a AC la $t = 60$ °C (67,36 $\mu\text{mol TE/g DM}$) a fost semnificativ mai mare (cu 19%) decât cea obținută la $t = 30$ °C.

Tahirović și colab. au demonstrat că activitatea antioxidantă a crescut odată cu scăderea concentrației de etanol din amestecul de solvenți (Tahirović, 2018).

Utilizând analiza HPLC-PDA a extractelor obținute din fructele de *Prunus spinosa*, au fost identificați cinci polifenoli din cele douăzeci și trei de substanțe standard (tabelul I.1), cinci în extractele preparate la 30 °C și, respectiv, patru în cel obținut la 60 °C.

Tabelul I.1. Profilul chimic al extractelor din porumbe ($\tau = 30$ min) obținut prin analiza HPLC-PDA

| Probe | c_{et} (%) | t (°C) | PA (mg/100g DM) | CA (mg/100g DM) | VA (mg/100g DM) | RH (mg/100g DM) | Q (mg/100g DM) |
|-------|-----------------|-------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| P12 | 50 | 60 | 4.47 ± 0.06 a | 2.96 ± 0.02 d | 2.65 ± 0.11 a | 1.87 ± 0.00 b | - |
| P1 | 50 | 30 | 3.97 ± 0.02 b | 3.34 ± 0.02 a | 2.37 ± 0.03 b | 3.42 ± 0.17 a | 0.26 ± 0.00 d |
| P2 | 66.67 | 30 | 3.83 ± 0.02 c | 3.15 ± 0.03 b | 2.55 ± 0.02 a | 3.43 ± 0.33 a | 0.83 ± 0.01 b |
| P3 | 75 | 30 | 3.75 ± 0.03 d | 3.04 ± 0.02 c | 2.51 ± 0.01 ab | 3.56 ± 0.02 a | 1.02 ± 0.01 a |
| P4 | 100 | 30 | 2.08 ± 0.03 e | 1.06 ± 0.01 e | 1.46 ± 0.10 c | 1.96 ± 0.09 b | 0.68 ± 0.01 c |

(c_{et}) concentrația de etanol în solventul de extracție; (t) temperatura de extracție; (PA) conținutul de acid protocatecic; (CA) conținutul de acid cafeic; (VA) conținutul de acid vanilic; (RH) conținutul de rutin hidrat; (Q) conținutul de quercitină; (DM) conținut de materie uscată; literele diferite din aceeași coloană indică o diferență semnificativă ($p < 0.05$).

A fost aplicată metoda FT-ICR-MS pentru o identificare suplimentară a compușilor fenolici cuantificați prin HPLC-PDA. Compușii fenolici au fost identificați cu succes prin compararea valorilor prezise cu cele măsurate ale raportului masă-încărcare (m/z).

De asemenea, rezultatele analizei multivariată a datelor sugerează următoarele:

- în funcție de nivelurile semnificative ale încărcărilor factorilor, cele mai importante variabile sunt TPC , TAC , AC , PA , CA și VA pentru PC1, precum și RH și Q pentru PC2;
- probele de extracție P1 ($c_{et} = 50\%$ și $t = 30$ °C) și P12 ($c_{et} = 50\%$ și $t = 60$ °C) au avut valori mai mari ale TPC , TAC , AC , PA , CA și VA decât probele P4 ($c_{et} = 100\%$ și $t = 30$ °C) (discriminare pe PC1);
- probele de extracție P2 ($c_{et} = 66,67\%$ și $t = 30$ °C) și P3 ($c_{et} = 75\%$ și $t = 30$ °C) au avut valori mai mari ale RH și Q decât probele P4 ($c_{et} = 100\%$ și $t = 30$ °C) și P12 ($c_{et} = 50\%$ și $t = 60$ °C) (discriminare pe PC2);
- TPC , TAC , AC , PA , CA și VA au fost puternic corelate direct ($0,722 \leq r \leq 0,995$); TPC , TAC și AC au fost invers corelate cu Q ($-0,748 \leq r \leq -0,634$); RH a fost corelat direct cu CA ($r = 0,642$) și Q ($r = 0,515$).

Acest studiu a evidențiat că extracția optimă a unor polifenolilor necesită condiții experimentale speciale în funcție de stabilitatea lor chimică și termică, precum și de masa moleculară.

I.4. Rezultate și discuții privind optimizarea procesului de extracție asistată de ultrasunete a polifenolilor din porumbe

În acest capitol se prezintă studiul referitor la optimizarea procesului de extracție asistată de ultrasunete a compușilor polifenolici din fructele de *Prunus spinosa*, folosind ca solvent verde diferite soluții apoase de etanol. Utilizând Plackett–Burman Design (PBD), au fost studiate șase variabile independente: R_{LS} - raportul lichid (solvent de extracție)/ solid (plantă uscată), c_{et} - concentrația de etanol, t - temperatura de extracție, pH - pH-ul solventului, A - amplitudinea și τ - timpul de extracție. După identificarea variabilelor relevante, adică R_{LS} , c_{et} și t , procesul a fost optimizat prin aplicarea unui Central Composite Design (CCD). Rezultatele acestui capitol au fost publicate în articolul “*Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Romanian Blackthorn (Prunus spinosa L.) Fruits*” (Drăghici-Popa, 2025a).

Conform design-ului Plackett–Burman cu 6 factori, s-au efectuat 12 experimente la 2 niveluri pentru fiecare factor de proces, adică R_{LS} (5 cm³/g și 15 cm³/g), c_{et} (30% și 70%), t (30 °C și 70 °C), pH (2 și 7), A (30% și 70%) și τ (5 min și 15 min). Nivelurile factorilor adimensionali sunt specificate în figura I.1 și tabelul I.2

| Run | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 |
| 2 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 |
| 3 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 |
| 4 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 5 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 |
| 6 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 |
| 8 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 |
| 12 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 |

Fig. I.1. Nivelurile factorilor adimensionali în PBD (6 factori și 12 rulări experimentale)

Tabelul I.2. Valorile medii experimentale ale răspunsurilor procesului de extracție ($y_{j,m}, j = 1 \dots 3$) și valorile aferente ale coeficienților de regresie ($a_{ij}, i = 0 \dots 6, j = 1 \dots 3$), coeficientului de determinare (R_j^2), coeficientului de determinare ajustat ($R_{j,adj}^2$), F statistica (F_j), și valoarea p_j pentru F_j la diferite niveluri ale factorilor adimensionali de proces ($x_i, i = 1 \dots 6$) în PBD.

| Run | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 | $y_{1,m} = TPC_m$ (mg GAE/g DM) | $y_{2,m} = TAC_m$ (mg C3GE/g DM) | $y_{3,m} = AC_m$ (mg TE/g DM) |
|-----|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 13.30 | 0.436 | 11.52 |
| 2 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | -1 | 8.160 | 0.134 | 5.343 |
| 3 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | -1 | 7.058 | 0.260 | 8.001 |
| 4 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 14.89 | 0.450 | 13.35 |
| 5 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | -1 | 10.23 | 0.186 | 8.036 |
| 6 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 1 | 11.72 | 0.226 | 9.611 |
| 7 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 1 | 7.316 | 0.160 | 8.290 |
| 8 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | -1 | 9.157 | 0.279 | 9.937 |
| 9 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 1 | 8.543 | 0.364 | 9.883 |
| 10 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 1 | 13.21 | 0.301 | 10.83 |
| 11 | -1 | 1 | -1 | -1 | -1 | 1 | 6.279 | 0.093 | 6.077 |
| 12 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 8.074 | 0.185 | 7.338 |
| | j | | | | | | 1 | 2 | 3 |
| | a_{0j} | | | | | | 9.829 | 0.256 | 9.018 |
| | a_{1j} | | | | | | 2.091 | 0.033 | 0.763 |
| | a_{2j} | | | | | | -1.367 | -0.080 | -1.458 |
| | a_{3j} | | | | | | 0.744 | 0.046 | 1.099 |
| | a_{4j} | | | | | | -0.112 | 0.006 | 0.122 |
| | a_{5j} | | | | | | 0.159 | 0.013 | 0.366 |
| | a_{6j} | | | | | | 0.498 | 0.010 | 0.656 |
| | R_j^2 | | | | | | 0.972 | 0.807 | 0.935 |
| | $R_{j,adj}^2$ | | | | | | 0.939 | 0.575 | 0.856 |
| | F_j | | | | | | 29.13 | 3.476 | 11.91 |
| | p_j | | | | | | 0.001 | 0.096 | 0.008 |

Coeficienții de regresie semnificativi statistic sunt evidențiați cu caractere aldine.

Factorii care au afectat semnificativ procesul de extracție au fost R_{LS} , c_{et} și t . Astfel, acești factori au fost optimizați în continuare.

Optimizarea factorilor procesului de extracție, vizând maximizarea variabilelor de răspuns ale procesului, adică TPC_{pr} , TAC_{pr} și AC_{pr} , s-a bazat pe abordarea funcției de dezirabilitate (d) (Drăghici-Popa, 2023). Nivelurile optime ale factorilor adimensionali au fost $X_{1,opt} = 1,68$, $X_{2,opt} = -0,84$ și $X_{3,opt} = 1,68$, corespunzând la $R_{LS,opt} = 15,1$ cm³/g, $c_{et,opt} = 33,2\%$ și $t_{opt} = 66,8$ °C, iar valoarea lui d în condiții optime de proces a fost 0,963. Valorile variabilelor de răspuns ale

procesului prezise de Ecuatia (4) la $X_{1,opt}$, $X_{2,opt}$ și $X_{3,opt}$, adică $Y_{j,pr,opt}$ ($j = 1 \dots 3$), sunt prezentate în tabelul II.3.

$$Y_{j,pr} = b_{0j} + \sum_{i=1}^3 b_{ij} X_i + \sum_{i=1}^3 b_{ij} X_i^2 + \sum_{\substack{i,k=1 \\ k>i}}^3 b_{ikj} X_{ij} X_{kj}, \quad j = 1 \dots 3 \quad (4)$$

Tabelul I.3. Valori prezise și experimentale ale variabilelor de răspuns în condiții optime de proces

| j | Variabilă de răspuns | | Valoare optimă | | Eroare procentuală de predicție ε_j (%) |
|-----|----------------------|--------------|---------------------------|---|--|
| | Simbol | Unități | Prezisă $Y_{j,pr,opt}$ | Experimentală $Y_{j,m,opt} \pm SD_j$ | |
| 1 | <i>TPC</i> | mg GAE/g DM | 15.13 | 14.45 ± 0.718 | -4.71 |
| 2 | <i>TAC</i> | mg C3GE/g DM | 0.589 | 0.405 ± 0.057 | -1.90 |
| 3 | <i>AC</i> | mg TE/g DM | 14.71 | 16.75 ± 1.144 | 3.35 |

În extractul obținut la nivelurile optime ale factorilor procesului de extracție au fost cuantificați șase polifenoli: acid protocatehuic (6,83 mg/100 g DM), acid neoclorogenic (4,88 mg/100 g DM), acid clorogenic (1,93 mg/100 g DM), acid cafeic (1,51 mg/100 g DM), acid vanilic (3,70 mg/100 g DM) și rutin hidrat (1,84 mg/100 g DM).

I.5. Rezultate și discuții privind obținerea și utilizarea extractelor polifenolice din tescovina de struguri în vederea obținerii unor loțiuni cu efect fotoprotector

În acest capitol se prezintă utilizării extractelor polifenolice din tescovina de struguri pentru a obține creme cu factor de protecție solară. Extracțiile clasice au fost realizate în soluții de etanol și acetonă folosind tescovină din diferite soiuri de struguri (Merlot, Burgund, Fetească Neagră, Isabella). Extractele obținute au fost analizate pentru a determina conținutul total de polifenoli, activitatea antioxidantă și factorul de protecție solară (SPF). Cremele cu factor de protecție solară au fost preparate folosind extractul cu cel mai mare potențial efect fotoprotector determinat.

Rezultate prezentate în acest capitol au fost publicate în articolul “*Cosmetic Products with Potential Photoprotective Effects Based on Natural Compounds Extracted from Waste of the Winemaking Industry*” (Drăghici-Popa, 2024).

Datele experimentale obținute au evidențiat faptul că extracția compușilor polifenolici din tescovină de struguri este dependentă de tipul de tescovină și de tipul de solvent utilizat la extracție. Astfel, cele mai mari randamente de extracție s-au obținut pentru tescovina de struguri din Feteasca

Neagră, urmată de tescovina din Merlot, Burgund și Isabella. Solventul care asigură cea mai bună extracție în toate cazurile este etanolul 70%. Etanolul asigură un randament de extracție mai bun în comparație cu acetona. Adăosul de apă are un efect benefic pentru ambii solvenți, crescând cantitatea de compuși polifenolici extrași. Cel mai bun randament de extracție se obține în cazul extracției cu etanol de 70% a tescovinei de struguri Feteasca Neagră (189 mg extract polifenolic/g DM).

Analiza extractelor prin determinarea indicelui OD280 arată că cele mai bune rezultate în cazul utilizării etanolului 70%, urmat de etanol 100%. Soiurile de tescovină de struguri care conduc la un indice OD280 ridicat sunt: Feteasca Neagră (65,84 mg GAE/g DM, utilizând etanol 70% și 56,95 mg GAE/g DM utilizând etanol 100%) și Merlot (47,59 mg GAE/g DM, utilizând etanol 70%). Extracția cu 100% sau 70% acetonă duce la valori scăzute ale indicelui OD280 pentru toate tipurile de tescovină.

Analiza efectuată asupra extractelor obținute arată că cel mai mare conținut în polifenoli se obține în cazul extracției cu acetonă 70% a tescovinei de Feteasca neagră (238,62 mg GAE/g DM) urmată de extracția cu etanol 70% tot a tescovinei de Feteasca neagră.

De asemenea, evaluarea activității antioxidante (AC) prin metoda CUPRAC evidențiază faptul că tescovină de Feteasca Neagră are un conținut ridicat de compuși polifenolici cu activitate antioxidantă ridicată.

Analiza datelor arată că cele mai bune rezultate, având în vedere prezența compușilor capabili să absoarbă radiațiile UV (290-320 nm), se obțin atunci când extracția este efectuată cu 70% etanol. În plus, soiul care conține acești compuși în cea mai mare cantitate este soiul Merlot, urmat de Fetească Neagră și Burgund. Factorul de protecție solară estimat prin metoda Mansur pentru extracția 70% etanol din soiul Merlot este de 7,83. În plus, pentru loțiunile obținute adăugând extract polifenolic factorul de protecție crește odată cu creșterea concentrației de polifenoli, valoarea maximă SPF_{in vitro} (14,07) obținându-se atunci când la baza de loțiune se adaugă extract polifenolic apos 50%. Pentru extractul etanolic, valoarea factorului SPF_{in vitro} pentru concentrația de 50% este 11,46. În toate cazurile, cremele obținute cu extracte etanolice prezintă valori SPF in vitro mai mici decât cremele obținute cu extracte apoase la aceleași concentrații.

I.6. Rezultate și discuții privind studiul impactului metodelor verzi asupra extracției polifenolilor din semințele de in

În acest capitol se prezintă utilizarea integrată a tehnologiilor de extracție cu microunde și cu ultrasunete pentru creșterea randamentului de extracție a polifenolilor din semințele de in. Semințele de in au fost pretratate cu microunde înainte de a fi supuse extracției asistate cu ultrasunete. De asemenea, a fost examinat impactul a trei parametri (concentrația de etanol în solventul de extracție, temperatura de extracție și timpul de extracție) asupra eficienței extracției.

Articolul „*Extraction of bioactive compounds from flaxseed using sequential green technology: microwave and ultrasound*”, care conține rezultatele din acest capitol, este publicat în *Scientific Bulletin, Series B* (Drăghici-Popa, 2025b).

Datele obținute au arătat o creștere semnificativă ($p < 0,05$) a TPC și AC pentru extractul realizat cu o concentrație de etanol de 80% față de 50% și 96%, indiferent de tipul de semințe de in utilizate (semințe de in pretratate la microunde și extracție asistată de ultrasunete – notat *MW+US*, semințe de in netratate și extracție asistată de ultrasunete – notat *US*).

Toate metodele neconvenționale (*MW+US*, *US* și semințe de in pretratate la microunde și extracția convențională – notat *MW*) au condus la rezultate mai bune în comparație cu extracția convențională (semințe de in netratate și extracția convențională – notat *Conv*). În plus, extracția semințelor pretratate cu microunde au dus la randamente mai mari în comparație cu extracția din semințe netratate, indiferent de concentrația de etanol.

De asemenea, analiza ANOVA a arătat o creștere nesemnificativă a TPC în intervalul de temperatură de la 30 la 60 °C, indiferent de tipul de semințe de in utilizate (*MW+US* și *US*).

În plus, atât TPC, cât și AC au crescut semnificativ în primele 15 minute (conform analizei ANOVA, $p < 0,05$), indiferent de tipul de semințe de in utilizate (*MW+US* și *US*). După 15 min de extracție are loc o scădere ușoară a conținutului de polifenoli.

Prin urmare, extracția combinată *MW+US* (TPC = 7,72 mg GAE/g DM; AC = 10,25 mg TE/g DM) a depășit metodele individuale, producând o îmbunătățire cu 30% față de *MW*, o creștere cu 24% față de *US* și o îmbunătățire cu 60% față de *Conv*. Această strategie nu este doar mai eficientă, ci și mai ecologică decât metodele tradiționale. Extractele bogate în polifenoli rezultate au potențiale aplicații în produse farmaceutice, alimentare și alte industrii ca surse alternative de antioxidanți.

II. Concluzii generale

În această lucrare s-a prezentat un studiu referitor la valorificarea plantelor sau reziduurilor din plante pentru obținerea extractelor polifenolice deoarece această clasă de compuși prezintă numeroase proprietăți benefice, precum: antioxidante, antiinflamatorii, antimicrobiene etc.

Lucrarea abordează provocările extracției eficiente a polifenolilor din materii vegetale mai puțin valorificate, având în vedere caracteristicile specifice ale fiecărei metode utilizate. Astfel, s-a realizat extracția polifenolilor din porumbe, semințele de in și tescovină de struguri.

Menționez ca un element de noutate al prezentei cercetări constă în dezvoltarea și optimizarea metodelor convenționale și neconvenționale de extracție a compușilor bioactivi din porumbe, care reprezintă o materie vegetală mai puțin valorificată.

De asemenea, un alt element de noutate constă în posibilitatea valorificării unor deșeuri din industria vinului într-o direcție mai puțin abordată, cea a produselor cosmetice. Deși utilizarea polifenolilor din diverse surse în producția de produse cosmetice este un domeniu larg abordat în acest moment, producția de loțiuni cu efect fotoprotector este mai puțin studiată. De asemenea, s-a urmărit găsirea unor opțiuni de extracție care vizează acei compuși care au o absorbție bună și foarte bună în domeniul UVB și UVA, ținând cont de faptul că majoritatea polifenolilor absorb mai ales sub 300 nm. Metoda de investigare a efectului fotoprotector a vizat găsirea unor metode simple, eficiente și ieftine care să permită caracterizarea rapidă a extractelor obținute pentru a fi utilizate în produsele de protecție solară. Având în vedere varietatea compozițională a tescovinului și multitudinea de factori care îl influențează, rezultatele studiului prezentat oferă posibilitatea unei analize și a unei decizii rapide cu privire la direcția de valorificare a acestor deșeuri din industria vinicolă.

În plus, un alt element de originalitate a fost combinarea a două tehnici avansate de extracție pentru a spori randamentul polifenolilor extrași din semințele de in. Până în prezent, studiile au examinat pretratarea cu microunde a semințelor de in sau extracția cu ultrasunete a polifenolilor din semințele de in, nu s-a investigat utilizarea combinată a pretratării cu microunde și a extracției cu ultrasunete pentru extracția polifenolilor din semințele de in.

Prin urmare, această lucrare aduce contribuții semnificative în domeniul extracției polifenolilor, propunând soluții pentru optimizarea proceselor de extracție. Rezultatele obținute în cadrul acestei lucrări vor putea fi aplicate în industrie, contribuind la dezvoltarea unor produse farmaceutice și alimentare.

Diseminarea rezultatelor

Lista de lucrări publicate

- **Drăghici-Popa, A.-M.**; Boscornea, A. C.; Brezoiu, A.-M.; Tomas, S. T.; Pârvulescu, O. C.; Stan, R. Effects of Extraction Process Factors on the Composition and Antioxidant Activity of Blackthorn (*Prunus spinosa* L.) Fruit Extracts. *Antioxidants* 2023, 12, 1897. <https://doi.org/10.3390/> (IF la data publicării – 6, ISI)
- **Drăghici-Popa, A.-M.**; Buliga, D.-I.; Popa, I.; Tomas, S.T.; Stan, R.; Boscornea, A.C. Cosmetic Products with Potential Photoprotective Effects Based on Natural Compounds Extracted from Waste of the Winemaking Industry. *Molecules* 2024, 29, 2775. <https://doi.org/10.3390/molecules29122775> (IF la data publicării – 4.6, ISI)
- **Drăghici-Popa, A. M.**, Pârvulescu, O. C., Stan, R., Brezoiu, A. M. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Romanian Blackthorn (*Prunus spinosa* L.) Fruits. *Antioxidants*, 2025, 14(6), 680. <https://doi.org/10.3390/antiox14060680> (IF la data publicării – 6.6, ISI)
- **Drăghici-Popa, A.-M.**; Boscornea, A.C.; Călinescu, I.; Gavrilă, A. I.; Popa, I. Extraction of Bioactive Compounds from Flaxseed Using Sequential Green Technology: Microwave and Ultrasound, *Scientific Bulletin, Series B*, 2025 (IF la data publicării – 0.3, ISI)

Conferințe internaționale

- RICCCE 23, **Ana-Maria Drăghici-Popa**, Adina Ionuța Gavrilă, Aurelian Cristian Boscornea, Ioana Popa, “Bioactive compounds extraction using sequential green technology: ultrasound and microwave”, Romania, 2024.
- RICCCE 23, Ioana Popa, **Ana-Maria Drăghici-Popa**, Adina Ionuța Gavrilă, Diana-Ioana Buliga, Aurelian Cristian Boscornea, “A promising solvent, fatty acid ethyl esters, for ultrasound-assisted extraction of liposoluble bioactive compounds”, Romania, 2024.
- GPMB 2024, Ioana Popa, **Ana-Maria Drăghici-Popa**, Adina Ionuța Gavrilă, Aurelian Cristian Boscornea, “Combined microwave and ultrasound technique as an efficient extraction method of bioactive compounds from flaxseed”, Italia, 2024.
- SICHEM, **Ana-Maria Drăghici-Popa**, Oana Cristina Pârvulescu, Aurelian Cristian Boscornea, Raluca Stan, Ana-Maria Brezoiu, Ștefan Theodor Tomas, “Superior valorization of forgotten berries – *Prunus spinosa* L. (blackthorn) ”, Romania 2024.
- PRIOCHEM XIXth Edition, **Ana-Maria Drăghici-Popa**, Diana-Ioana Buliga, Ioana Popa, Ștefan Tomas, Aurelian Cristian Boscornea, “Photoprotective cosmetics products with polyphenolic extract from grape marc”, Romania, 2023.
- PRIOCHEM XVIIIth Edition, Diana-Ioana Buliga, Ioana Popa, Aurelian Cristian Boscornea, **Ana-Maria Drăghici-Popa**, București, “New cosmetic formulations obtained by applying integrated and sustainable bioeconomy approaches” (BBB PP-47) - PRIOCHEM-BOOK of ABSTRACTS-2022, Edited by: INCDCP - ICECHIM Bucharest, Romania, 2022.

Bibliografie

1. Dima, A. D., Pârvulescu, O. C., Mateescu, C., Dobre, T. (2020). Optimization of substrate composition in anaerobic co-digestion of agricultural waste using central composite design. *Biomass Bioenerg*, 138, 105602. doi:https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105602
2. Drăghici-Popa, A. M., Boscornea, A. C., Brezoiu, A. M., Tomas, S. T., Parvulescu, O. C., Stan, R. (2023). Effects of Extraction Process Factors on the Composition and Antioxidant Activity of Blackthorn (*Prunus spinosa* L.) Fruit Extracts. *Antioxidants*, 12(10). doi:10.3390/antiox12101897
3. Drăghici-Popa, A. M., Buliga, D. I., Popa, I., Tomas, S. T., Stan, R., Boscornea, A. C. (2024). Cosmetic Products with Potential Photoprotective Effects Based on Natural Compounds Extracted from Waste of the Winemaking Industry. *Molecules*, 29(12). doi:10.3390/molecules29122775
4. Drăghici-Popa, A. M., Pârvulescu, O. C., Stan, R., Brezoiu, A. M. (2025a). Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Romanian Blackthorn (*Prunus spinosa* L.) Fruits. *Antioxidants*, 14(6), 680, doi.org/10.3390/antiox14060680
5. Drăghici-Popa, A.-M.; Boscornea, A.C.; Călinescu, I.; Gavrilă, A. I.; POPA, I. (2025b) Extraction of Bioactive Compounds from Flaxseed Using Sequential Green Technology: Microwave and Ultrasound, *Scientific Bulletin, Series B*
6. Gegiu, G., Branza, A. D., Bucur, L., Branza, A. D., Grigorian, M., Tache, T. Badea, V. (2015). Contributions to the antimicrobial and antifungal study of the aqueous extract of *Prunus spinosa* L. *FARMACIA*, 63.
7. Georgiev, V., Ananga, A. Tsoleva, V. (2014). Recent advances and uses of grape flavonoids as nutraceuticals. *Nutrients*, 6(1), 391-415. doi:10.3390/nu6010391
8. Mojzer, E. B., Knez Hrncic, M., Skerget, M., Knez, Z., Bren, U. (2016). Polyphenols: Extraction Methods, Antioxidative Action, Bioavailability and Anticarcinogenic Effects. *Molecules*, 21(7). doi:10.3390/molecules21070901
9. Oancea, A.-G., Saracila, M., Vlaicu, P. A., Varzaru, I., Untea, A. E., Dragomir, C. (2024). Assessment of the Antioxidant Potential of Blackthorns and Hawthorns: Comparative Analysis and Potential Use in Ruminants' Nutrition. *Separations*, 11(9). doi:10.3390/separations11090275
10. Opriș, O., Soran, M.-L., Lung, I., Stegarescu, A., Guțoiu, S., Podea, R., Podea, P. (2021). Optimization of extraction conditions of polyphenols, antioxidant capacity and sun protection factor from *Prunus spinosa* fruits. Application in sunscreen formulation. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 18(10), 2625-2636. doi:10.1007/s13738-021-02217-9
11. Shim, Y. Y., Gui, B., Wang, Y., Reaney, M. J. T. (2015). Flaxseed (*Linum usitatissimum* L.) oil processing and selected products. *Trends in Food Science Technology*, 43(2), 162-177. doi:10.1016/j.tifs.2015.03.001
12. Tahirović, A., Bašić, N., Čopra-Janićijević, A. (2018). Effect of solvents on phenolic compounds extraction and antioxidant activity of *Prunus spinosa* L. fruits. *Bulletin of the Chemists Technologists of Bosnia Herzegovina*, 50.
13. Vega, E. N., Gonzalez-Zamorano, L., Cebadera, E., Barros, L., Pires, Tcsp, Molina, A. K., da Silveira, T. F. F., Vidal-Diez de Ulzurrun, G., Tardio, J., Camara, M., Fernandez-Ruiz, V.,

- Morales, P. (2025). Natural Food Colorant Obtained from Wild *Berberis vulgaris* L. by Ultrasound-Assisted Extraction: Optimization and Characterization. *Foods*, 14(2). doi:10.3390/foods14020183
14. Velickovic, J., Kostic, D., Stojanovic, G., Mitic, S., Mitic, M., Randjelovic, S., Djordjevic, A. (2014). Phenolic composition, antioxidant and antimicrobial activity of the extracts from *Prunus spinosa* L. fruit. *Hemijaska industrija*, 68(3), 297-303. doi:10.2298/hemind130312054v
 15. Wang, N., Liu, X., Ma, Y., Huang, X., Song, L., Guo, H., Sun, X., Sun, X., Hai, D., Zhao, P., Shen, Y. (2024). Identification of polyphenol extracts from flaxseed and study on its bacteriostatic mechanism. *Food Bioscience*, 58. doi:10.1016/j.fbio.2024.103618
 16. Wani, T. A., Majid, D., Dar, B. N., Makroo, H. A., Allai, F. M. (2023). Utilization of novel techniques in extraction of polyphenols from grape pomace and their therapeutic potential: a review. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 17(5), 5412-5425. doi:10.1007/s11694-023-02040-1
 17. Yilmaz, Y., Toledo, R. T. (2004). Major flavonoids in grape seeds and skins: antioxidant capacity of catechin, epicatechin, and gallic acid. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(2), 255-260.