

**PN-III-P2-2.1-PED2019-3863**

**Materiale biodegradabile și comestibile pentru industria cărnii, produse de importanță majoră în implementarea conceptului de economie verde**

**Cod proiect : PN-III-P2-2.1-PED2019-3863**

**Contract: 273PED/2020**

**Acronim : MatCARN**

**Etapa a III a-2022.**

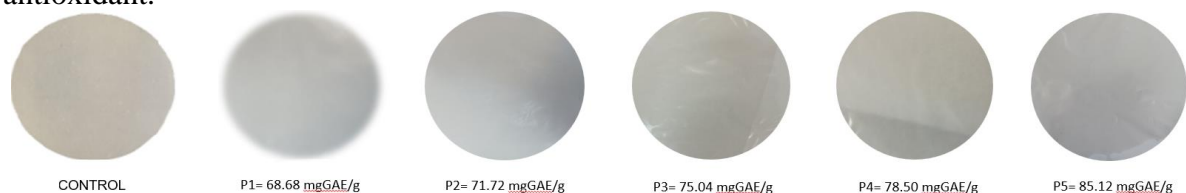
**Obiectivele specifice asumate în etapele I și II au fost realizate, pentru etapa III rămânând de realizat următoarele:**

1. Proiectarea de noi materiale în funcție de compoziția rezultată din aplicarea testelor de optimizare. Se va realiza ambalajul complet, filmele și tăvile, cu caracteristici, fizice, chimice, optice și mecanice superioare. Diseminarea rezultatelor, publicare de lucrări, masa rotunda.
2. Ambalarea produselor din carne și testarea materialelor și a conținutului într-o perioadă de timp bine stabilită. În această etapă, vor fi monitorizate atât membrana din biopolimeri cât și baza ambalajului - tava, dar și conținutul care va fi analizat pentru identificarea unor posibile modificări care pot apărea în timpul a 30 de zile de depozitare.
3. Identificarea modificărilor și îmbunătățirilor care pot fi aduse noului material, atunci când apar schimbări de caracteristici în perioada de testare.

1. În etapa III s-a realizat valorificarea completă a cojilor semințelor de floarea-soarelui utilizate în patiserie și panificație. Compoziția minerală, activitatea apei, testul microbiologic și metoda ELISA au fost utilizate pentru a evidenția siguranța utilizării cojilor crude de floarea soarelui în realizarea de ambalaje pentru produse alimentare. S-a analizat, din punct de vedere chimic, compoziția cojii semințelor determinându-se conținutul de minerale și prezența/absența micotoxinelor în timpul depozitării acestora. S-a constatat absența metalelor grele, Pb, Hg, Cd, precum și absența micotoxinelor. Valoarea indicelui de peroxid a fost zero, prin urmare eventualele urme de lipide nu au fost oxidate, iar activitatea apei a fost 0,34, ceea ce demonstrează siguranța microbiologică a materiei prime.

Cojile semințelor fiind sigure pentru consum s-au efectuat extracții cu apă, pentru valorificarea conținutului de polifenoli pe care acestea îl conțin. Extractele au fost realizate prin tratament cu ultrasunete a cojilor de semințe la diferite amplitudini (99, 60, 50 și 40), timpi (10 până la 90 minute) și pulsații (0 sau 10 secunde) folosind ca solvent apă. Extractele cu cel mai înalt conținut de polifenoli au fost folosite pentru realizarea unor membrane care să acopere tăvițele cu preparate din carne (s-au folosit câte 2 ml extract polifenolic cu un conținut în acid galic între 68,68 și 85,12 mgGAE/g). Membranele de acoperire utilizate pentru acoperirea tăvilor formate au avut o matrice comună formată din 0,75 g alginat, 0,75 g agar și 0,50 g glicerol și apă ultrapură până la 150 ml. Toate componentele au fost agitate la 90°C timp de 30 de minute. Membranele obținute au fost analizate din punct de vedere a efectului de barieră pe care acest ambalaj îl prezintă față de factorii de mediu (apă, oxigen, substanțe grase), a proprietăților fizice (densitate, grosime), optice (culoare, transparență, absorbția radiațiilor UV), mecanice (rezistență la rupere, elasticitate, modul de elasticitate, duritate). Extractul cu cel mai ridicat conținut de polifenoli din cojile de semințe a asigurat membranelor cele mai scăzute valori pentru permeabilitate la vapori de apă, viteză de transfer a apei, valori ale activității

apei, cea mai mare rezistență la tracțiune și alungire la rupere precum și efect antimicrobian și antioxidant.



**Figura 1.** Membrane cu extracte polifenolice din coji de semințe de floarea-soarelui (P1-P5, de la 68.68 la 85.12 mgGAE/g)

Cojile semințelor de floarea-soarelui au fost măcinate și sortate cu un sistem de cernere în 11 fracții (2,5 mm, 2 mm, 1 mm, 710 um, 630 um, 500 um, 300 um, 250 um, 200 um, 180 um și 125 um). Aceste fracții au fost combinate în proporții diferite folosind ca liant un amestec de făină 650 și apă (raport 1/3), ambalajul realizat fiind complet biodegradabil. Pe materialele uscate au fost efectuate încercări mecanice precum duritatea, rezistența la tracțiune, alungirea la rupere și fracturabilitatea. S-au realizat tăvițe din fracțiunile rezultate la măcinarea cojilor de semințe, cele mai rezistente fiind obținute din utilizarea compoziției amestecului de fracțiuni prezentat în figura 2 (cantitate pentru două tăvițe).



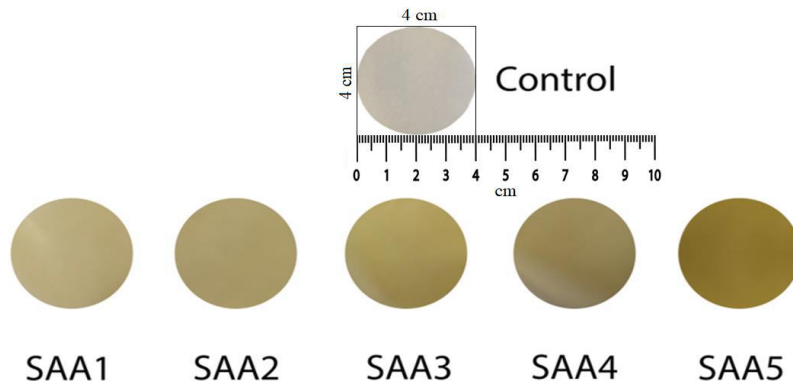
**Figura2.** Tăvițe biodegradabile din amestec de fracțiuni rezultate la măcinarea cojilor de semințe de floarea-soarelui

Tăvița din Figura2, a fost acoperită cu folie ce conține extract polifenolic din coaja semințelor de floarea-soarelui.

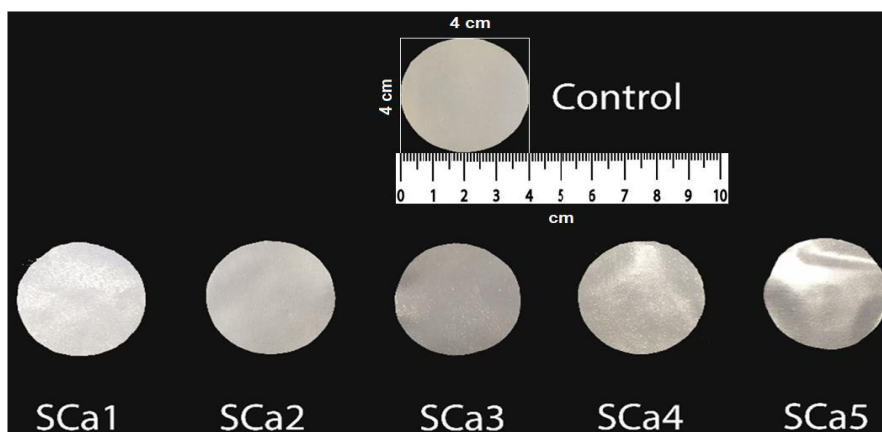
Astfel, au fost valorificate complet cojile semințelor de floarea-soarelui prin folosirea extractului polifenolic la obținerea membranelor și a cojilor la obținerea tăvițelor din fracțiunile rezultate la măcinarea lor.

Rezultatele obținute au fost prezentate la conferința OPROTECH 2022, în lucrarea *Valorization of sunflower hulls in the production of biodegradable packaging for meat products*, autori, Sonia Amariei, Ancuta Petraru, Florin Ursachi precum și la Masa rotundă-Materiale biodegradabile și comestibile pentru industria cărnii, în cadrul conferinței INNOPAK din 27 mai 2022, organizată de Facultatea de Inginerie Alimentară.

Proprietățile membranelor biodegradabile obținute pe bază de agar și alginat, cu adaosuri de acid ascorbic sau clorura de calciu au fost prezentate în lucrarea *Development of New Biodegradable Agar-Alginate Membranes for Food Packaging*, autori Amariei Sonia, Florin Ursachi, and Ancuța Petraru, în revista *Membranes* 12.6 (2022): 576. (Q1).

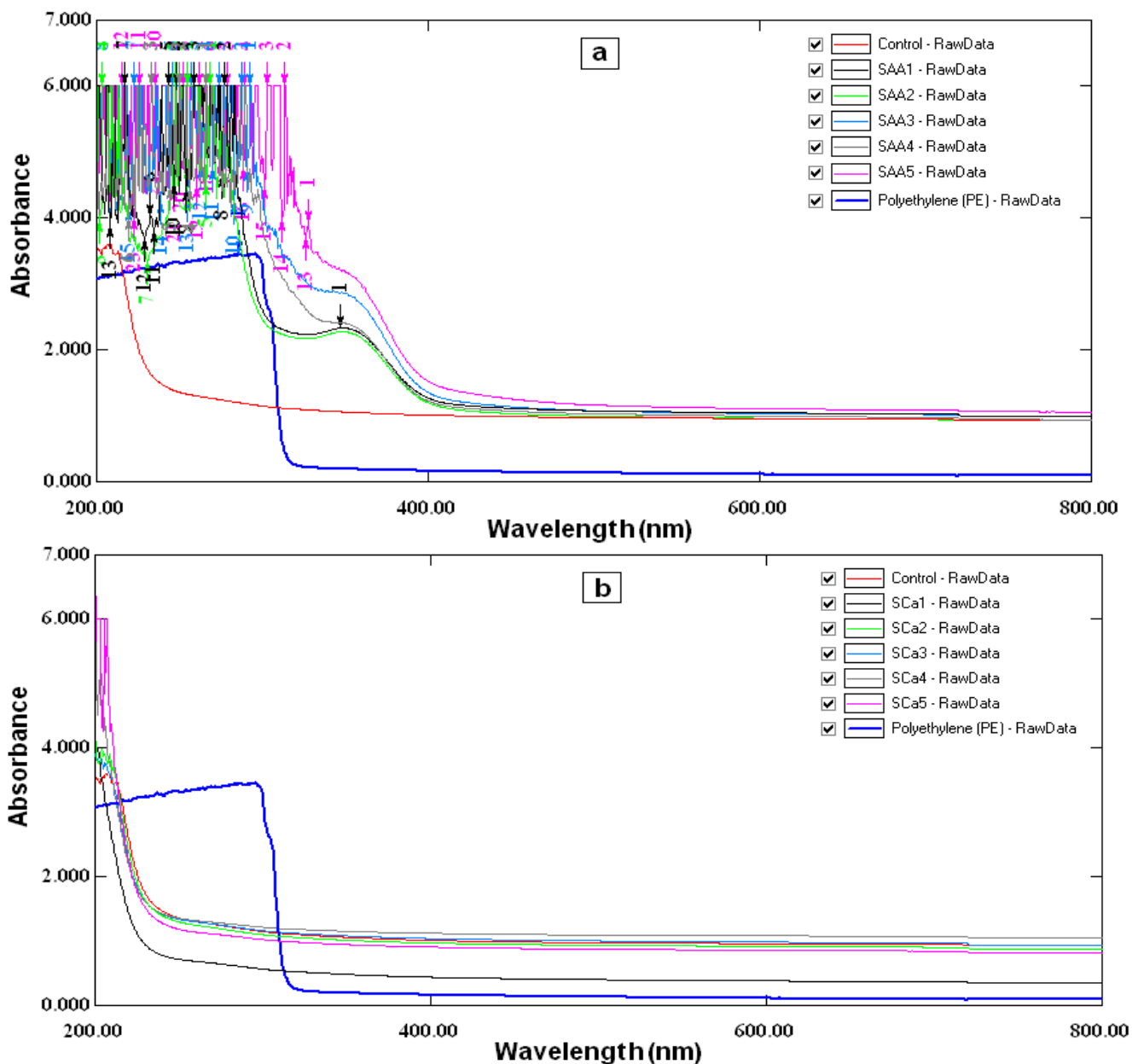


**Figura 3.** Membrane din biopolimeri și adaos de acid ascorbic. (SAA1-SAA5, de la 0.1 la 0.45 g acid ascorbic adăugat la soluția filmogenică).



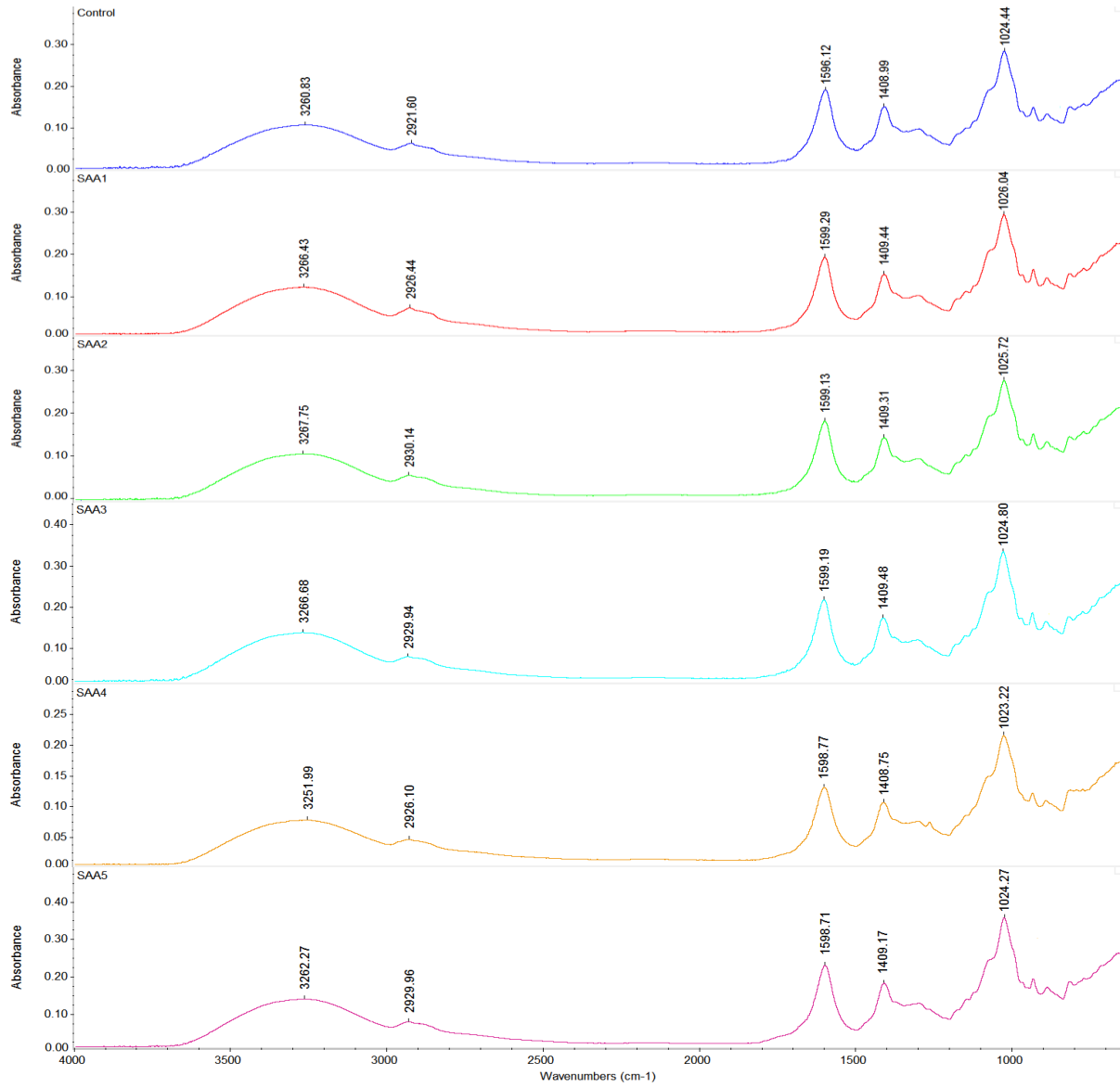
**Figura 4.** Membrane din biopolimeri și adaos de clorura de calciu.(SCa1-SCa5, de la 0,01-0,1g clorura de calciu adăugată la soluția filmogenică).

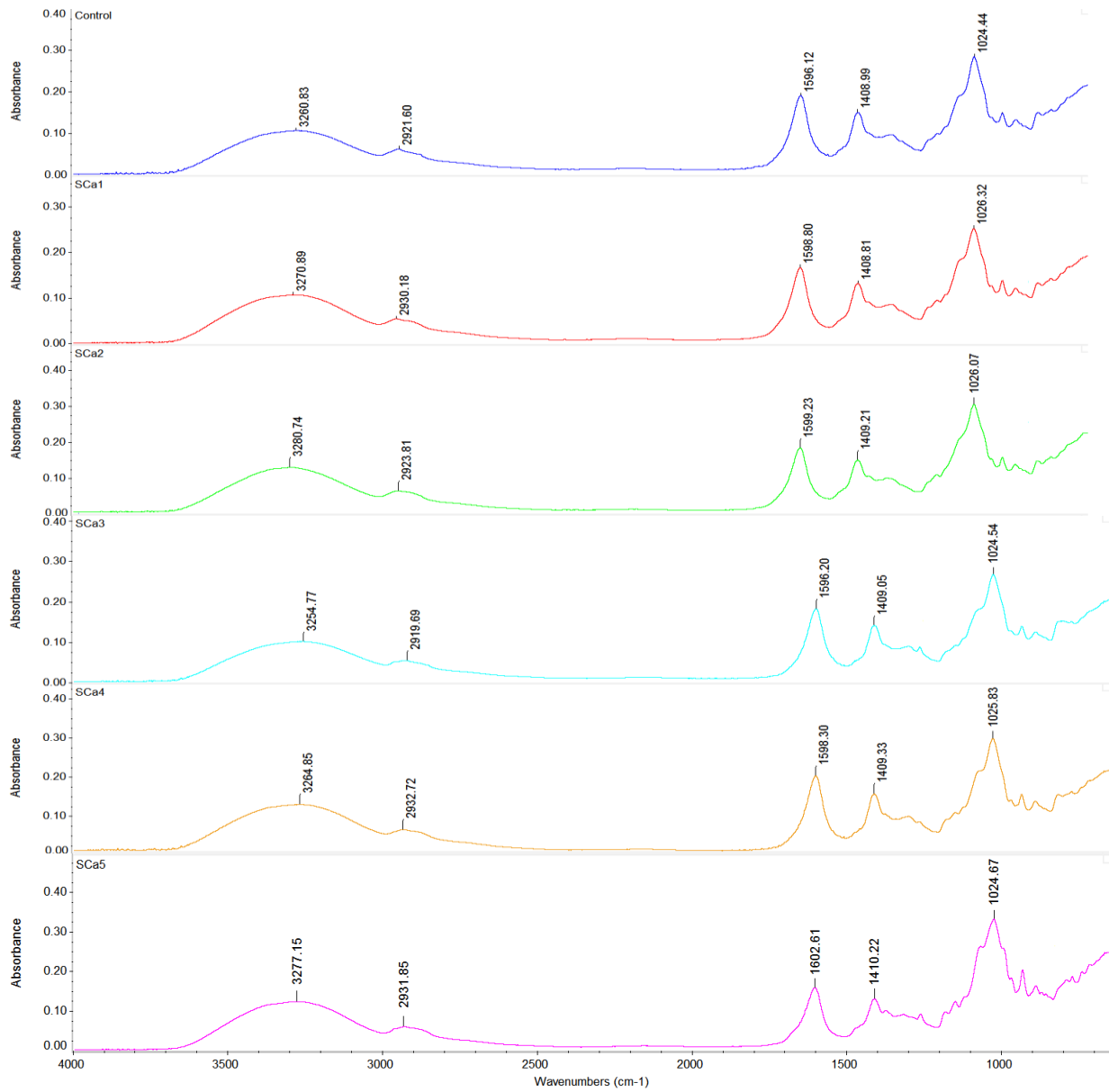
Testarea ambalajelor și a produselor ambalate s-a efectuat pentru membranele cu adaos de polifenoli din cojile semințelor și pentru membranele cu adaos de acid ascorbic și clorura de calciu. Pentru aceste ambalaje s-a determinat activitatea apei care a fost cuprinsă între 0.27- 0.35, valori care arată că nu se pot dezvolta microorganisme pe suprafața lor. În urma analizei proprietăților membranelor realizate pentru acoperirea tăvițelor cu preparate din carne s-a concluzionat că acestea pot înlocui foliile de LDPE utilizate în prezent la ambalare. Aceste folii au rezistență la rupere și elasticitate comparabile cu cele ale LDPE (Standard ROMPETROL RAFINING S.A. SS—98: 7700 2019), iar absorbția radiației UV este mult mai bună decât a LDPE, prin urmare protejează mai bine produsul de influența luminii, Figura 5.



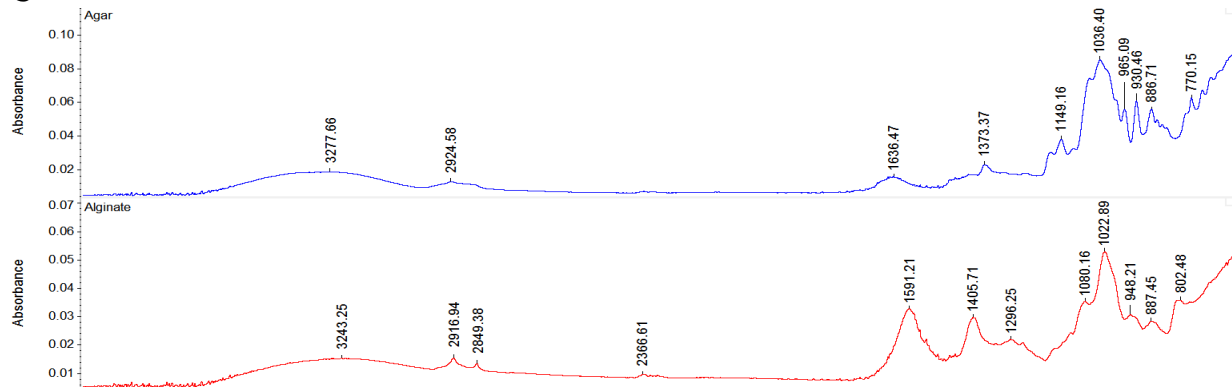
**Figura 5.** Spectrele de absorbție între 200 și 800 nm ale membranelor cu acid ascorbic (Figurile 3a), clorură de calciu (Figurile 3b), proba de control și membrana de polietilenă de joasă densitate (LDPE).

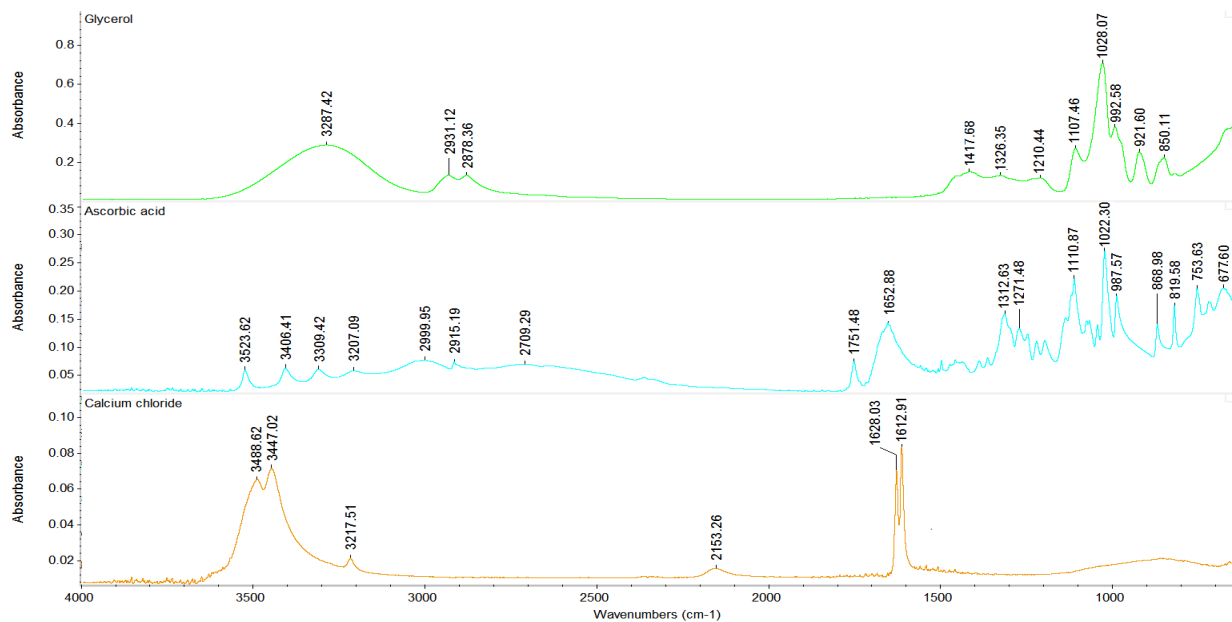
Analiza spectroscopică în infraoșu cu transformată Fourier (FTIR) a permis identificarea materialelor organice polimerice și a celor anorganice din structura membranelor. Radiația IR absorbită este transformată în energie de rotație sau vibrație de către componentele membranelor, fiecare compus având o amprentă spectrală proprie (Figura 6C). Analiza FTIR a permis determinarea grupărilor funcționale și a perechilor de legături covalente formate între componentele amestecului la turnarea soluțiilor filmogenice (Figura 6 A- membranele cu acid ascorbic, Figura 6 B- membranele cu clorura de calciu), în comparație cu proba de control.

**A****B**



C





**Figura 6.** Spectrograme FTIR-ATR: A-spectre de absorbție a membranelor cu acid ascorbic și probă martor; B- spectre de absorbție a membranelor cu clorură de calciu și probă martor; C -Spectrele de absorbție a compușilor individuali.

Toate membranele(Figura 6) au prezentat numere de undă în patru zone spectrale diferite:3500–3200  $\text{cm}^{-1}$ , 2900–2930  $\text{cm}^{-1}$  și 1000–1030  $\text{cm}^{-1}$ , care pot fi atribuite vibrației grupelor OH, CH și respectiv COC prezente în structura alginatului. În plus, peakurile la numerele de undă de 1600–1605  $\text{cm}^{-1}$  și 1409–1412  $\text{cm}^{-1}$  pot fi atribuite întinderii asimetrice și respectiv simetrice a legăturii  $\text{COO}^-$ . Absorbția membranelor cu clorură de calciu adăugată a fost mai mică decât cea corespunzătoare probei martor datorită rețelei create între ionii de calciu și alginat, ceea ce a dus la o scădere a interacțiunii dintre cei doi biopolimeri și plastifiant. Numărul grupelor  $\text{COO}^-$  a scăzut odată cu formarea legăturilor de hidrogen între grupele OH ale agarului și glicerolului, la care s-a adăugat legarea ionilor  $\text{Ca}^{2+}$  în cazul adaosului de clorură de calciu. Comparativ cu proba standard, benzile corespunzătoare probelor de  $\text{Ca}^{2+}$  au fost lărgite și deplasate la numere de undă mai mici din cauza scăderii numărului de legături intermoleculare de hidrogen. În prezența ionului de  $\text{Ca}^{2+}$ , alginatul a format un chelat cu gruparea carboxil, un compus care inhibă interacțiunea alginatului, agar-ului și glicerolului. Banda corespunzătoare lungimii de undă de 1644  $\text{cm}^{-1}$  a fost atribuită vibrațiilor grupării HO, iar banda de lungime de undă de 1619  $\text{cm}^{-1}$  a fost atribuite grupărilor carboxil. Grupările carboxil au fost deplasate de la 1619  $\text{cm}^{-1}$  la 1606  $\text{cm}^{-1}$  și, respectiv, 1612  $\text{cm}^{-1}$ , indicând legătura de hidrogen dintre gruparea HO a agar-ul și gruparea carbonil a acidului ascorbic.

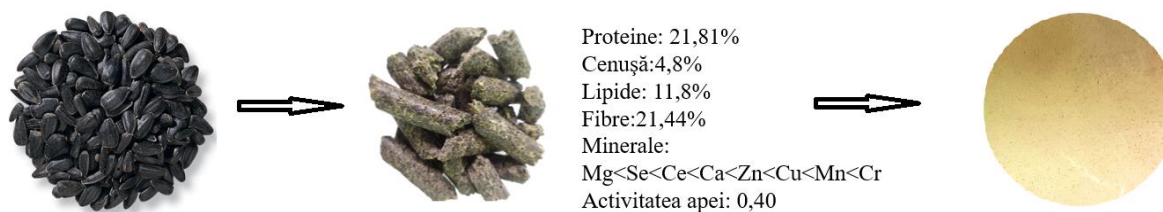
**2. Pentru produsul ambalat s-a verificat prezența următoarelor microorganisme:** Stafilococcus aureus, NTG, Coliforme, Enterobacterii, E.coli, S. Aureus, L.monocytogenes, Drojdii/ Mucegaiuri, etc. Nu s-au constatat modificări pe perioada termenului de valabilitate a produsului ambalat.

**3.Inafara de valorificarea completă a cojilor de semințe oleaginoase s-au valorificat și șroturile** provenite de la fabricile de ulei. Șroturile sunt o sursă importantă de materie primă din punct de vedere tehnologic, nutrițional și biologic având un conținut ridicat de proteine, lipide, fibre și



elemente minerale, Figura 7, care pot fi folosite cu succes în producția de membrane ce pot fi consumate împreună cu produsele alimentare.

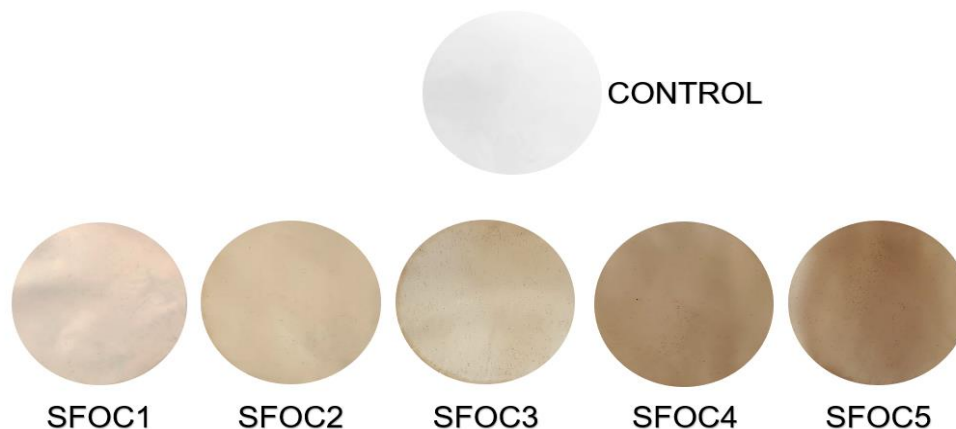
Șroturile au fost analizate din punct de vedere a siguranței alimentare, verificându-se conținutul de metale grele, conținutul de micotoxine, gradul de oxidare a lipidelor din compoziție și activitatea apei. Toate analizele au demonstrat siguranța utilizării șroturilor în compoziția membranelor comestibile.



**Figura 7.** Șrot de floarea-soarelui, compoziție, membrană.

Rezultatele obținute la valorificarea șroturilor de floarea-soarelui au fost prezentate în lucrarea *Superior valorization of by-products resulting from cold pressing of sunflower seeds*, acceptată spre publicare în revista *Membranes, Q1*, I.F 4.562, ISSN: 2077-0375, Manuscript ID: membranes-1852850, autori Ancuța Petraru, Sonia Amariei, precum și la conferința *International scientific conference of young scientist and students "Youth scientific achievements to the 21st century nutrition problem solution" April – May, 2022, Part 1, Kyiv, NUFT*, în lucrarea *Valorization of sunflower oilcake in the production of eco-friendly films*, autori Ancuța Petraru, Sonia Amariei, Florin Ursachi. Membranele obținute au avut aceeași matrice, alginat de sodiu, glicerol și cantități variabile de făină de șrot (de la 0.5-1.5 g). Făina rezultată din măcinarea șroturilor până la dimensiuni mai mici de 180 μm, a fost adăugată în proporții variabile în compoziția membranelor comestibile pentru stabilirea celui mai bun raport între elementele componente ale amestecului. S-au utilizat șroturile de floarea-soarelui și cele de rapiță.

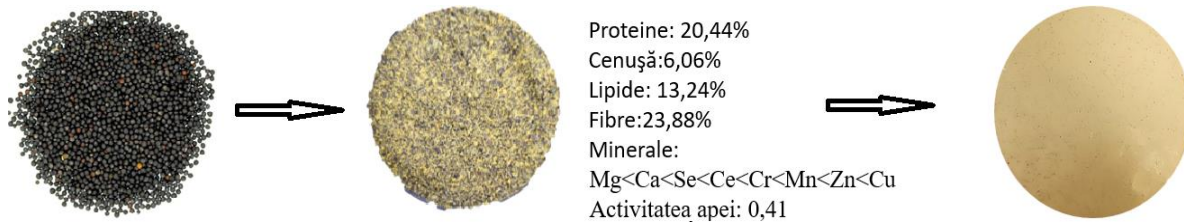
Analizele efectuate în cazul membranelor cu adaos de făină din șrot au vizat: grosimea și densitatea lor, solubilitatea în apă, proprietăți de barieră în calea agenților de mediu (activitatea apei, permeabilitatea la vapori de apă, viteza de transfer a apei, permeabilitatea la oxigen), proprietățile optice (culoare, transparență, opacitate), mecanice (duritate, rezistență la rupere).





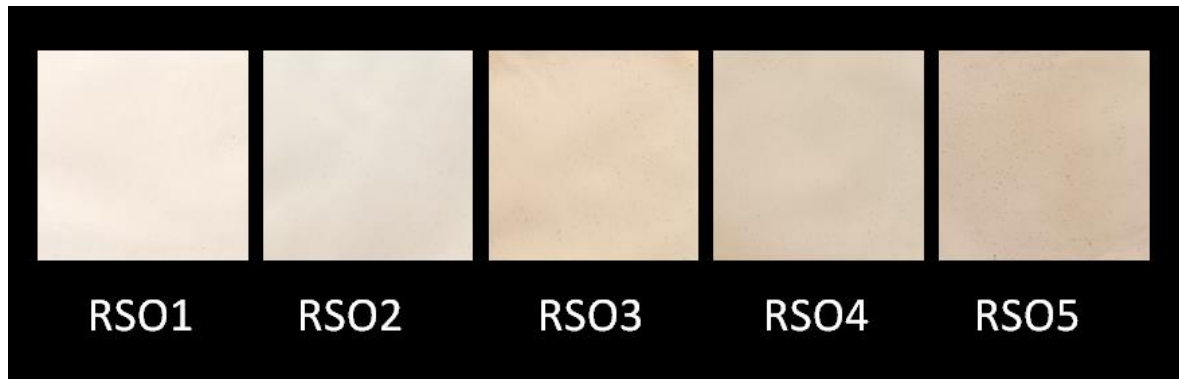
**Figura 8.** Membrane cu adaos de făină din șrot de floarea- soarelui (SFOC 1-SFOC 5, de la 0.5-1.5 g făină).

Au fost obținute membrane și din șroturile de rapiță, care au o compoziție foarte echilibrată între constituenți: 23,88% fibre, 13,24% lipide, 20,44% proteine și 6.06% elemente minerale, Figura 9.



**Figura 9.** Șrot de rapiță, compoziție, membrană.

La fel ca și celelalte șroturi analizate, cele din rapiță prezintă siguranță în utilizare fiind lipsite de micotoxine, metale grele și lipsite de încărcătură microbiană.



**Figura 10.** Membrane din biopolimeri și făină din șrot de rapiță. (RSOC1-RSOC 5, cu adaos de 0,10-0,50g făină).

Șroturile utilizate sunt o sursă importantă de fibre, lipide și proteine, elemente minerale, importantă din punct de vedere tehnologic, nutrițional și biologic, care pot fi folosite cu succes în producția de membrane ce pot fi consumate împreună cu produsele alimentare.

Diseminarea rezultatelor obținute s-a realizat la Conferința *The 17 th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building Field, OPROTEH 2022*, în lucrarea *Rapeseed oilcake: a potential source for the production of biodegradable membranes*, autori Ancuța Petraru, Sonia Amariei precum și la Masa rotundă organizată la firma S.C KILLER S.R.L, *Valorificarea unor subproduse din industria uleiurilor în obținerea de ambalaje pentru preparate din carne feliate*, din 25 mai 2022.

Rezultatele obținute demonstrează că șroturile pot fi utilizate cu succes în obținerea de membrane comestibile, care nu numai că protejează produsul, dar aduc un aport important de substanțe nutritive și un gust plăcut al semințelor, pe care îl transmit produsului ambalat. Toate rezultatele obținute în

proiect au fost prezentate la cele două mese rotunde, la firma Killer, principalul producător de preparate din carne din Bucovina și la Conferința INNOPACK, a Facultății de Inginerie Alimentară, în prezența principalilor producători de ambalaje pentru industria alimentară din județ, a cadrelor didactice ale facultății și a studenților.

#### Bibliografie selectivă

1. Han, J.H.; Gennadios, A. Edible films and coatings: A review. *Innov. Food Packag.* **2005**, 213–255.
2. da Silva, M.A.; Bierhalz, A.C.K.; Kieckbusch, T.G. Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca<sup>2+</sup> ions: Effect of the plasticizer concentration. *Carbohydr. Polym.* **2009**, 77, 736–742.
3. Kowalczyk, D. Biopolymer/candelilla wax emulsion films as carriers of ascorbic acid—A comparative study. *Food Hydrocoll.* **2015**, 52, 543–553.
4. Jancikova, S.; Dordevic, D.; Nejezchlebova, M.; Sedlacek, P.; Jakub, T.; Bohuslava, T. Edible films from carrageenan/orange essential oil/trehalose—Structure, optical properties, and antimicrobial activity. *Polymers* **2021**, 13, 332.
5. Pirnia, M.; Shirani, K.; Tabatabaee Yazdi, F.; Moratazavi, S.A.; Mohebbi, M. Characterization of antioxidant active biopolymer bilayer film based on gelatin-frankincense incorporated with ascorbic acid and Hyssopus officinalis essential oil. *Food Chem. X*, **2022**, 14, 100300.
6. Mihalcea, A.; Amariei, S. Study on Contamination with Some Mycotoxins in Maize and Maize-Derived Foods. *Appl. Sci.* **2022**, 12.
7. Petraru, A.; Ursachi, F.; Amariei, S. Nutritional characteristics assessment of sunflower seeds, oil and cake. Perspective of using sunflower oilcakes as a functional ingredient. *Plants* **2021**, 10, doi:10.3390/plants10112487.
8. Amariei, S.; Ursachi, F.; Petraru, A. Development of New Biodegradable Agar-Alginate Membranes for Food Packaging. *Membranes (Basel)*. **2022**, 12, 1, doi:https://doi.org/10.3390/membranes12060576.
9. Nur Alim, B.; Dekker, M.; Fogliano, V.; Heising, J. Development of a moisture-activated antimicrobial film containing ground mustard seeds and its application on meat in active packaging system. *Food Packag. Shelf Life* **2021**, 30, 100753, doi:10.1016/j.fpsl.2021.100753.
10. Mathlouthi, M. Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuff s. **2001**, 12.
11. Mikus, M.; Galus, S.; Ciurzy, A. Development and Characterization of Novel Composite Films Based on Soy Protein Isolate and Oilseed Flours. **2021**.

Director proiect

27.07.2022

Sonia AMARIEI

