

# ASPECTE PRIVIND REALIZAREA UNOR GELATINE MULTIFUNCȚIONALE DIN SUBPRODUSE ALE INDUSTRIEI DE PIELĂRIE

Dr. ing. Mihaela-Doina NICULESCU<sup>1</sup>, Dr. ing. Lucreția MIU<sup>1</sup>, Dr. chim. Maria STANCA<sup>1</sup>,  
Dr. ing. Brândusa-Georgiana DUMITIRU<sup>2</sup>, Dr. prof. Stelica CRISTEA<sup>3</sup>,  
Drd. ing. Andrei Cosmin ALEXE<sup>1</sup>, Student Emanuel VĂCĂLIE<sup>1</sup>

<sup>1</sup> INCDTP, Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte, București, România,

<sup>2</sup> SC BIOTEHNOS SA, București, România,

<sup>3</sup> Universitatea de Științe Agronomice și Medicina Veterinară, București, România

**REZUMAT.** Colagenul extras din pielea animalelor terestre a fost folosit de-a lungul timpului ca adeziv, liant și consolidant pentru diverse materiale organice și anorganice din muzee, biblioteci, arhive etc., dar acum este folosit intens în industria farmaceutică, medicina regenerativă, industria alimentară și în ultimul timp s-a impus ca un aditiv multivalent pentru producerea de biostimulatori, nutrienți, anti-daunatori pentru agricultura ecologică. Cercetările de față sunt axate pe extragerea și evaluarea proprietăților multifuncționale ale gelatinelor pentru utilizarea atât în agricultură cât și pentru restaurarea/conservarea obiectelor cu valoare istorică.

**Cuvinte cheie:** gelatina, testul Bloom, forța de adeziune, proprietăți structurale.

**ABSTRACT.** The collagen extracted from the skin of terrestrial animals has been used over time as an adhesive, binder and consolidant for various organic and inorganic materials in museums, libraries, archives, etc., but now it is used intensively in the pharmaceutical industry, regenerative medicine, the food industry and lately it has established itself as a multivalent additive for the production of biostimulators, nutrients, anti-pests for ecological agriculture. Current research is focused on extracting and evaluating the multifunctional properties of gelatins for use both in agriculture and for the restoration/conservation of objects with historical value.

**Keywords:** gelatin, Bloom test, adhesion force, structural properties.

## 1. INTRODUCERE

Prelucrarea pieilor naturale este o activitate care generează o cantitate mare de subproduse proteice, ce reprezintă o resursă secundară de colagen. În contextul economiei circulare, valorificarea acestei resurse de colagen aduce un dublu beneficiu, prin reducerea impactului de mediu generat de eventuala depozitare și conservare în condiții de siguranță a acestor subproduse și deșeuri, precum și prin crearea de bioproduse cu valoare adăugată, pentru înlocuirea unor produse sintetice consacrate pentru diverse aplicații.

Este cunoscut faptul că prelucrarea termică și chimico-enzimatică a subproduselor de piele conduce la obținerea gelatinelor și a hidrolizateelor de colagen. Prin investigații analitice (fizico-chimice, structurale, texturale etc.) s-a constatat că gelatinele au în general mase moleculare medii de peste 30 kDa [1], datorită compoziției preponderente în peptide mari și un conținut mic de oligopeptide și aminoacizi, componentele fiind de dimensiuni de peste 1000 nm,

polipeptide cu proprietăți filmogene și biodegradabilitate controlată, care conduce la eliberare întârziată de aminoacizi și oligopeptide mici. La polul opus, hidrolizatele de colagen conțin preponderent componente de dimensiuni mici și medii, 1-100 nm și 100-1000 nm, specifice pentru aminoacizi liberi și oligopeptide [2].

În aplicațiile industriale, compușii moleculari mari sunt responsabili de proprietățile adezive și de formare a peliculei, în timp ce compușii de dimensiuni mici și mijlocii sunt asociați cu proprietățile surfactantilor.

În aplicațiile în agricultură, componentele proteice de dimensiuni mari, asigură proprietățile adezive dar și eliberarea întârziată a aminoacizilor pentru o hrănire treptată a plantelor în diverse stadii de vegetație, după ce moleculele mici preponderente în hidrolizatele de colagen, capabile să penetreze membranele celulare au acționat imediat prin efecte sistemice pentru biostimularea și protecția plantelor.

Este deja cunoscut faptul că fertilizanzii de natură organică au o bună compatibilitate cu plantele, în toate fazele de vegetație și joacă un rol important în

## PROGRESUL TEHNOLOGIC – REZULTAT AL CERCETĂRII

optimizarea energiei metabolice a plantelor. Cercetările în domeniul fertilizanților organici au înregistrat progrese remarcabile și au propulsat tema în centrul atenției, atât în rândul agricultorilor cât și al producătorilor de fertilizanți, deschizând noi direcții de cercetare în contextul economiei circulare. Cercetările noastre, focusate pe valorificarea la cote maxime a resurselor naturale cu care operăm în procesul de prelucrare a pieilor, au condus la extinderea studiilor spre valorificarea subproduselor de piele ca resursă de azot organic, pentru biostimularea și nutriția plantelor [3].

Pentru alte aplicații, pot fi exploatate proprietățile adezive ale extractelor de collagen. S-a constatat ca extractele de collagen sub formă de gelatine, alcătuite preponderent din componentele proteice de dimensiuni mari, întrunesc proprietăți specifice de adezivitate, compatibile cu aplicații în conservarea și restaurarea obiectelor cu valoare istorică [4], [5], [6].

## 2. EXPERIMENTAL

În cadrul studiilor actuale s-a realizat gelatina GDI-C, extrasă din piele bovină decalcificată și gelatina GBPU-B, extrasă din piele bovină piclată, printr-un proces termic, prezentat în fig. 2.1.

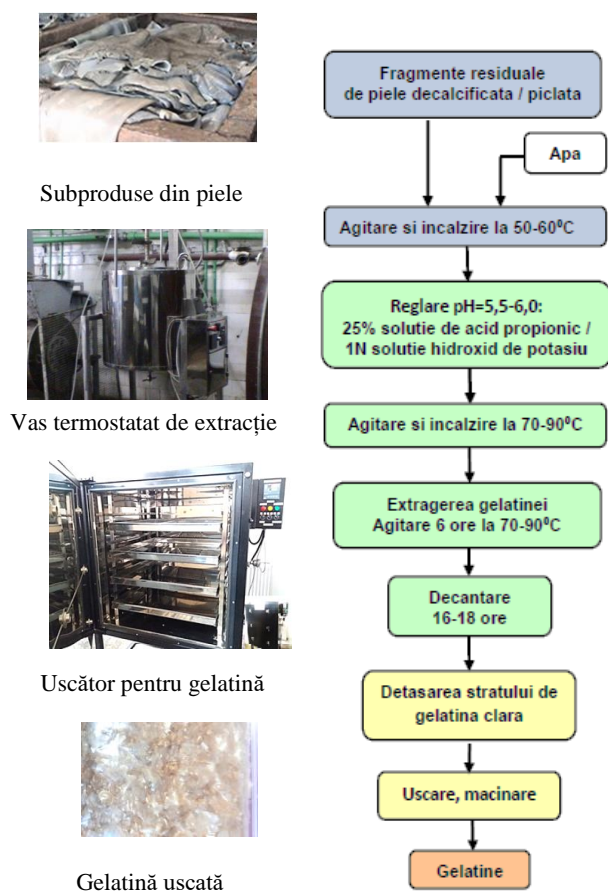


Fig. 2.1. Proces cadru pentru extracția gelatinei din piele reziduală.

Gelatinele au fost supuse analizelor chimice instrumentale și fizico-mecanice, comparativ cu cleiul de iepure (CI-M) drept martor, pentru evaluarea celor mai semnificative caracteristici, pentru aplicațiile în domeniul agricol și al conservării/restaurării obiectelor istorice: conținutul de azot, masa moleculară medie, conținutul de aminoacizi ce pot fi disponibilizați, tăria și textura, figura 2.2.



Aparat pentru determinarea azotului prin metoda Kjaldal



Camera de vizualizare geluri



Analizor de aminoacizi



Analizor de textura / Bloom test

Fig. 2.2. Echipamente pentru evaluarea analitică a gelatinei.

Deasemenea, gelatinele au fost testate, atât pentru efectele în cultura plantelor horticoale, cât și pentru efectele adezive pentru lipirea unor materiale între ele și pe lemn, în vederea restaurării unor obiecte istorice, fig. 2.3.



Fig. 2.3. Echipament pentru evaluarea fizico-mecanică a lipirilor cu gelatine.

## 3. REZULTATE SI DISCUTII

În continuare sunt prezentate rezultatele analizelor chimice instrumentale și fizico-mecanice, necesare evaluării caracteristicilor multifuncționale ale gelatinei.

În fig. 3.1. este prezentat comarativ conținutul de substanță proteică, calculată cu formula (3.1) pe baza

## ASPECTE PRIVIND REALIZAREA UNOR GELATINE MULTIFUNCȚIONALE DIN SUBPRODUSE

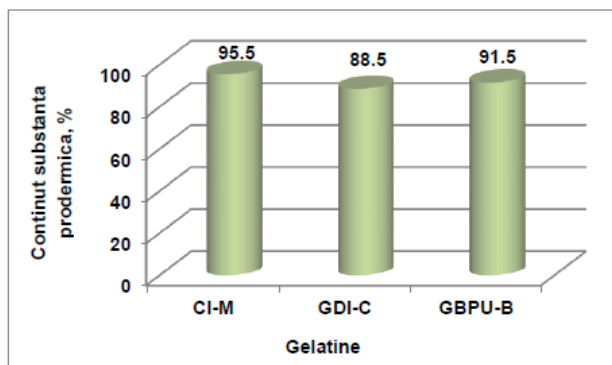
conținutului de azot total, determinat prin metoda Kjedal.

$$\% \text{ Substanța dermică} = N_T \times 5,62 \quad (3.1)$$

în care :

$N_T$  reprezintă conținutul de azot total, determinat analitic, în procente;

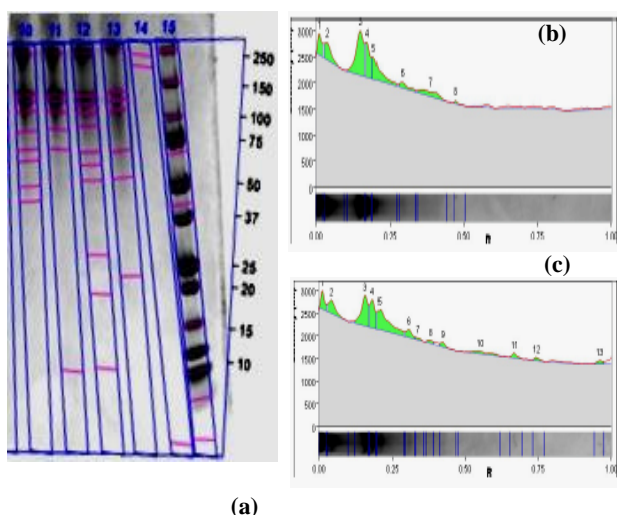
5,62 reprezintă coeficientul de recalculare al azotului din collagen.



**Fig. 3.1.** Conținutul de substanță proteică al gelatinelor: CI-M clei de iepure, martor; GDI-C este gelatină din piele bovina decalcificată (depărată); GBPU-B este gelatină din piele bovina piclată (înainte de tăbăcire)

Se constată că cele două gelatine experimentale au un conținut apropiat de substanță proteică, respectiv substanță dermică, dar mai mic decât cleiul de iepure, datorită faptului că în general cleiul de iepure este brut, în timp ce gelatinele experimentale au fost rafinate prin decantate.

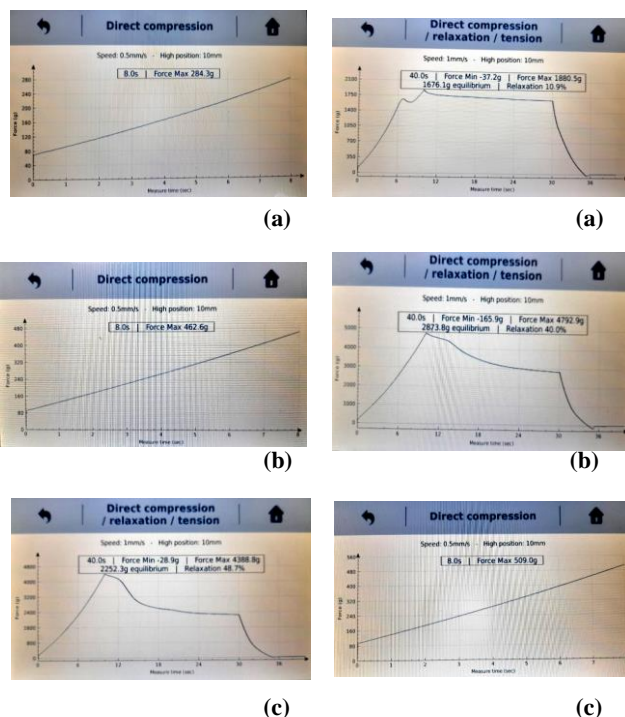
De asemenea, electroforeza prezentată în fig. 3.2. reflectă faptul că gelatinele sunt foarte asemănătoare.



**Fig. 3.2.** Electroforeza SDS a gelurilor experimentale: (a) Imaginea gelului de migrare; (b) GDI-C linia 10; (c) GBPU-B linia 12.

Conform rezultatelor electroforezei, prelucrate cu camera de vizualizare a gelurilor, masele moleculare medii ale gelatinelor sunt foarte apropiate, respectiv

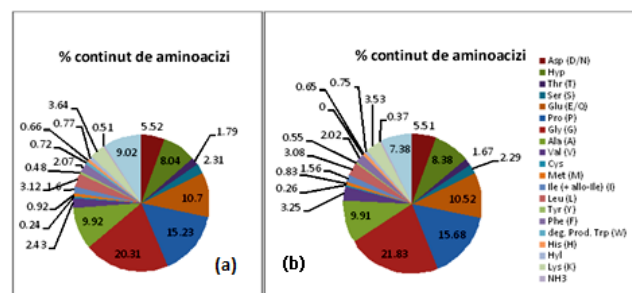
137 kDa pentru gelatina GDI-C și 127 kDa pentru gelatina GBPU-B. Cu toate acestea, parametri fizici de textură sunt semnificativ diferiți, între gelatine, precum și față de cleiul de iepure martor, așa cum se poate observa în fig. 3.3. și fig.3.4.



**Fig. 3.3.** Tăria gelatinelor **Fig. 3.4.** Textura gelatinelor (a) CI-M; (b) GDI-C; (c) GBPU-B.

Deși gelatinele au un conținut mai mic de proteine în comparație cu cleiul de iepure, ele prezintă tării mai mari la Bloom test și parametri de textură mai buni la testul CRT (contractie-relaxare-tensiune): consistență definită de  $F_{max}$ , forța de adeziune definită de  $F_{min}$  și elasticitatea care este invers proporțională cu relaxarea. Acești parametri se corelează bine cu greutatea moleculară peste 100 kDa, datorită polipeptidelor, care s-au păstrat bine în timpul procesului de extracție, deși temperatura de lucru a fost ridicată, specifică proceselor de hidroliză.

În fig. 3.5. se poate observa că modul de prelucrare anterioară a pielii, are o ușoară influență asupra profilului de aminoacizi din compoziția gelatinelor.



**Fig. 3.5.** Profilul aminoacizilor din compoziția gelatinelor extrase din piele bovină: (a) GDI-C; (b) GBPU-B.

## PROGRESUL TEHNOLOGIC – REZULTAT AL CERCETĂRII

Extragerea gelatinelor din subproduse din procesul de prelucrare a pieilor (produse declasate datorită unor caracteristici neconforme sau clasificate drept deseuri de fabricație), a generat apariția unor anomalii în conținutul de aminoacizi, respectiv apariția unor mici cantități de cisteină sau produse de degradare a triptofanului în compoziția gelatinelor, acestea provenind din urmele de păr din dermă, ramase după procesul de deparare. Diferențele de compoziție de aminoacizi între gelatine, sunt mici, între 1,0% și 1,5% la conținutul de glicină și arginină.

Gelatinele experimentale GDI-C și GBPU-B au fost testate atât pentru aplicații în agricultură cât și pentru lipiri de materiale.

Pentru aplicațiile în creșterea plantelor, gelatinele au fost testate exclusiv în combinații cu alte extracte de cheratina și collagen, care au fost folosite la tratarea semințelor de ardei înainte de a fi supuse germinării și s-a urmărit evoluția plantulelor și a plantelor în diverse faze de vegetație, cum se poate vedea în fig. 3.6. Plantulele și plantele nu au primit alte tratamente specifice culturilor convenționale.

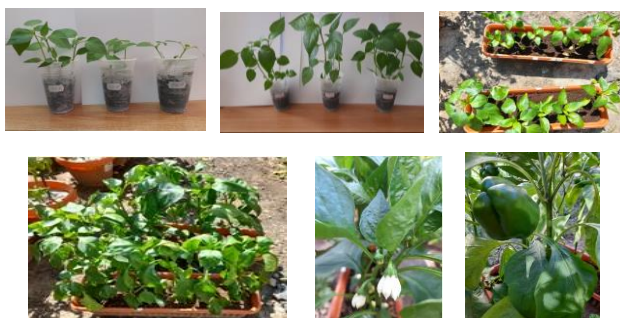


Fig. 3.6. Evoluția plantelor dezvoltate din semințe tratate cu gelatine, în condiții de stres biotic și abiotic

Compozițiile proteice pe bază de gelatine extrase din pielea bovină au susținut nutrițional plantele fără tratamente agrochimice clasice, au generat o rezistență sistemică la stres biotic (infestații fungice, atacuri de insecte dăunătoare) și stres abiotic (deficit sau exces de apă, deficiențe nutriționale, temperaturi extreme).

Aceleași gelatine GDI-C și GBPU-B au fost testate pentru lipiri de materiale, în vederea utilizării lor în restaurarea obiectelor cu valoarea istorică.

Testele de lipire au fost efectuate pe piele de bovine tăbăcită vegetal, piele de capră tăbăcită vegetal, pergament de vițel uscat, pergament de vițel umed, lemn de brad, pergament istoric. Pergamentul istoric a fost prelevat dintr-un Scutul medieval din Transilvania, provenind din secolul al XV-lea, care a fost ulterior restaurat, folosind gelatina extrasă din pielea decalcificată de bovină.

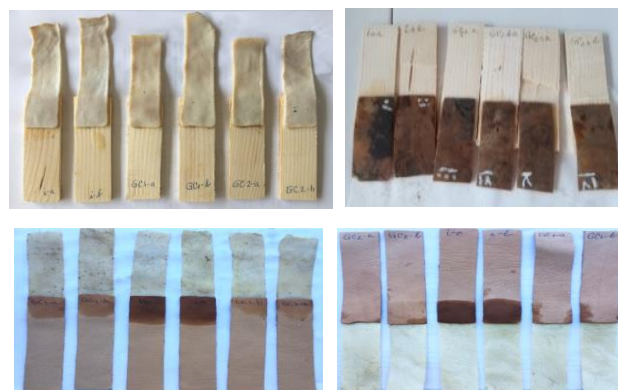


Fig. 3.7. Teste de lipire: pergament nou și istoric pe lemn și piele tăbăcită vegetal.

Fig. 3.8. Ilustrează aplicarea gelatinei extrase din pielea de bovină piclată, pentru fixarea foitelor de aur într-un monument istoric datând din secolul al XVII-lea, unde s-a efectuat restaurarea pentru relustruirea elementelor decorative din lemn sculptat.

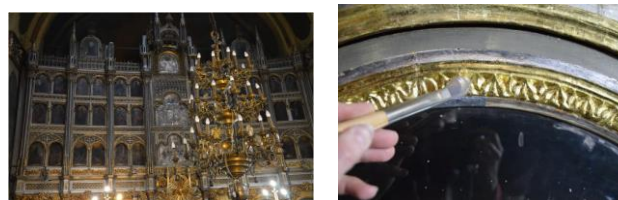


Fig. 3.8. Teste de lipire a foții de aur cu gelatină

S-a analizat rezistența la forfecare pentru lipirea pergamentului umed pe lemn și pe piele bovină, rezultatele fiind prezentate în fig.3.9.

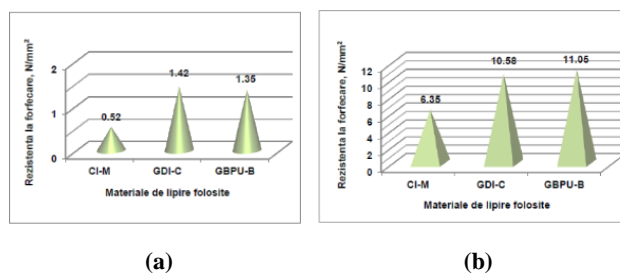


Fig. 3.9. Rezistența la forfecare a lipirilor pergamentului umed folosind gelatine din pielea bovină: (a) pe lemn; (b) pe piele bovină

Rezultatele arată faptul că gelatinele din pielea bovină dau lipiri cu rezistențe comparabile, dar mult mai mari decât cleiul de iepure, care este un material consacrat pentru utilizarea în scopul artistic și al restaurării obiectelor cu valoare istorică.

În general, gelatina extrasă din pielea de bovine decalcificată a avut cele mai bune rezultate, ceea ce o recomandă pentru utilizare în activitatea de restaurare.

## 5. CONCLUZII

Gelatinele extrase din subprodusele din piele au proprietăți adezive și proprietăți structurale foarte bune pentru utilizarea în agricultură, restaurarea patrimoniului cultural și alte aplicații în industrie, cu un grad ridicat de protecție a mediului.

Gelatinele și compozitele pe bază de gelatine contin preponderent particule mari adecvate pentru eliberarea întârziată a azotului organic necesar pentru stimularea și nutriția plantelor în diverse faze de vegetație.

Rezultatele bune obținute în testele de lipire a obiectelor cu valoare istorică și de asemenea, în aplicații de stimulare a creșterii plantelor horticole, demonstrează proprietățile multifuncționale și gama largă de aplicații.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] Niculescu, M., Gaidau, C., Chen, W., Gavrilă, R., Ignat, M., Epure, D.-G. (2017), *Studies for Production and Characterization of Collagen Layers for Agricultural Applications*, International Journal of Advances in Science, Engineering and Technology, **5**(4), Spl. Iss-2, 2017.
- [2] Gaidau, C., Epure, D.-G., Niculescu, M., Stepan, E., Radu, E., Gidea, M., *Application of Collagen Hydrolysate in Cereal Seed Treatment*, e-Proceedings of 33<sup>rd</sup> International Association of Leather Trades Chemists Congress

(IULTCS), November 24 – 27, 2015, Novo Hamburgo, Brazil.

- [3] Becheritu, M., Gidea, M., Niculescu, M.-D., Gaidau, C. C., Enascuta, C. E., *Influence of rape seeds treatment with bioactive products obtained from collagen extract on germination, plant development and yields*, Proceedings of The II-nd International Conference on Agriculture and Life Science, 2020, Edirne, Turkey.
- [4] Schellmann, N. C., 2007, *Animal glues: a review of their key properties relevant to conservation*, Reviews in Conservation, **8**, 55-66.
- [5] Baglioni P., Berti D., Bonini M., Carretti E., Dei L., Fratini E., Giorgi R., *Micelle, microemulsions, and gels for the conservation of cultural heritage*, Advances in Colloid and Interface Science, **205**, 361–371.
- [6] Melià-Angulo, A., Fuster-López L., Vicente-Escuder A., *Study of the mechanical properties of selected animal glues and their implication when designing conservation strategies*, <https://journals.openedition.org/ceroart/5152>, <https://doi.org/10.4000/ceroart.5152>

## ACKNOWLEDGEMENTS

*Această lucrare a fost susținută de proiectele Ministerului Cercetării Dezvoltării și Digitalizării prin intermediul Autorității Naționale pentru Cercetare Științifică și Inovare CCCDI – UEFISCDI: BIO-PLANT-Protect, PN-III-P3-3.5-EUK-2019-0250 / contract nr. 262/2021 și CAPTAN, PN-III-P3-3.5-EUK-2019-0196 / contract nr. 253/2021.*

## Despre autori

Dr. ing. **Mihaela-Doina NICULESCU**

INCDTP Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte, București, România

Cercetător principal gradul I în domeniul materialelor pe bază de colagen și cheratina: ingineria proceselor și a materialelor pentru prevenirea poluării și reducerea poluării induse în prelucrarea pieilor; extracția recuperativă a componentelor utile din subproduse și orientarea potențialului lor economic în conformitate cu foaia de parcurs către economia circulară; cercetare interdisciplinară; tehnici moderne de investigații analitice ca suport în controlul proceselor și caracterizarea produselor. Responsabil INCDTP-ICPI în proiectul Eureka BIO-PLANT-Protect.

Dr. ing. **Lucreția MIU**

INCDTP Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte, București, România

Cercetător principal gradul I în domeniul conservării și restaurării obiectelor cu valoare istorică, a materialelor și proceselor ecologice din industria pielăriei. Responsabil INCDTP-ICPI în proiectul Eureka CAPTAN.

Dr. chim. **Maria STANCA**

INCDTP Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte, București, România

Cercetător principal gradul II în domeniul valorificării materialelor pe baza de colagen și cheratină recuperate din subproduse, investigații analitice, diseminarea rezultatelor. Responsabil INCDTP-ICPI în proiectul Eureka GEL-TREAT.

Dr. ing. **Brandusa-Georgiana DUMITIRU**

SC BIOTEHNOS SA, București, România

Cercetător principal gradul II în domeniul multidisciplinare: farmaceutică, cosmetice, citotoxicitate, pesticide, agro-ecologie. Director BIOTEHNOS al proiectului Eureka BIO-PLANT-Protect.

## PROGRESUL TEHNOLOGIC – REZULTAT AL CERCETĂRII

Dr. prof. **Stelica CRISTEA**

Universitatea de Științe Agronomice și Medicina Veterinară, București, România

Profesor specialist în diagnosticarea agenților patogeni, determinări ale parametrilor biologici ai agenților patogeni ai plantelor, cercetarea microorganismelor antagoniste. Responsabil USAMV proiect Eureka BIO-PLANT-Protect.

Drd. ing. **Andrei Cosmin ALEXE**

INCDTP Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte, București, România

Tânăr cercetător științific, în domeniul prelucrării materialelor proteice și al analizelor instrumentale, doctorand în chimie.

Student **Emanuel VACALIE**

INCDTP Sucursala Institutul de Cercetări Pielărie Încălțăminte, București, România

Licențiat în chimie, candidat ACS în cadrul unui colectiv multidisciplinar pentru prelucrarea și analiza materialelor colagenice pentru valorificarea în aplicații ecologice și în domeniul conservării și restaurării obiectelor istorice.