

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

**Cu titlu de manuscris
CZU 664:663.058.9:536.757:664-4**

Alexei Baerle

**PROLONGAREA FUNCȚIONALITĂȚII COMPUȘILOR
BIOLOGIC ACTIVI ÎN COMPOZIȚIILE ALIMENTARE**

**253.06. Tehnologii biologice și chimice
în industria alimentară**

Rezumatul tezei de doctor habilitat în științe ingineresti

Consultant științific:

**STURZA Rodica,
doctor habilitat, profesor
universitar, membră
corespondentă AȘ RM**

Autor:

BAERLE Alexei

Chișinău, 2026

Teza a fost elaborată în cadrul Școlii Doctorale a Universității Tehnice a Moldovei, Facultatea Tehnologia Alimentelor, Departamentul Oenologie și Chimie, Departamentul Tehnologia Produselor Alimentare.

Consultant științific:

STURZA Rodica - doctor habilitat în științe tehnice, profesor universitar, membră corespondentă a AȘM

Comisie de Susținere Publică cu dreptul de a organiza susținerea tezei de doctor habilitat, a fost aprobată în următoarea componență:

Președinte: **Balan Valerian** dr. hab., profesor universitar
Referent: **Arâcu Aculina** dr. hab., prof. univ., membră cor. AȘM
Referent: **Boincean Boris** dr. hab., prof. univ., membru cor. AȘM
Referent: **Siminiuc Rodica** dr. hab., conferențiar universitar
Referent: **Balan Greta** dr. hab., conferențiar universitar
Membru: **Duca Gheorghe** dr. hab., prof. univ., academician AȘM
Membru: **Sturza Rodica** dr. hab., prof. univ., membră cor. AȘM

Susținerea va avea loc **28 mai 2026, ora 14:00**, în ședința Comisiei de Susținere Publică a Tezei de Doctor Habilitat, Universitatea Tehnică a Moldovei, pe adresa: str. Studenților 9/9, blocul de studii nr. 5, aula 5-1, MD-2045, Chișinău, Republica Moldova.

Teza de doctor habilitat și rezumatul pot fi consultate în biblioteca Universității Tehnice a Moldovei și pe pagina web a ANACEC (www.anacec.md).

Rezumatul a fost expediat la data de: 22 Aprilie 2026

Consultant științific: STURZA Rodica 

Autor: BAERLE Alexei 

ADNOTARE

BAERLE Alexei: „Prolongarea funcționalității compușilor biologic activi în compozițiile alimentare”. Teza de doctor habilitat în științe inginerești.

Structura tezei: Adnotare (RO, EN), Introducere, 6 Capitate, Concluzii generale și Recomandări, Bibliografie din 424 titluri. Textul de bază a tezei 169 pagini, include 88 figuri și 40 tabele. Rezultatele obținute au fost publicate în 49 de lucrări științifice, dintre care: 1 monografie; 4 capitole în monografie colectivă; 5 articole clasate în baze Web of Science, PubMed, Scopus, 8 articole recunoscute de ANACEC în reviste de categorie B⁺, 9 brevete.

Domeniul de studii: 253.06 – Tehnologii biologice și chimice în industria alimentară.

Cuvinte-cheie: antocieni, betanină, biopolimeri, chinocalcone, combinatorica, control entropic, diagrame de stare, funcții termodinamice, lipide polinesaturate, microîncapsulare, modelarea matematică, produse acido-lactice, stabilitate sisteme biologice.

Scopul lucrării: Elaborarea și validarea strategiilor inovatoare de prolongare a funcționalității CBA, integrarea metodelor instrumentale clasice și moderne de cercetare, dezvoltarea modelelor termodinamice, statistice și combinatorice, elaborarea procedeele brevetabile de extracție a biopolimerilor funcționali, de microîncapsulare a lipidelor și vitaminelor liposolubile, de complexare a coloranților cu biopolimeri, monitorizarea și controlul parametrilor fizico-chimici ai proceselor tehnologice relevante pentru industria alimentară.

Obiectivele: Precizarea mecanismelor de stabilizare a CBA sub acțiunea factorilor fizico-chimici și mecanici; optimizarea procedeele de separare a CBA din surse vegetale; adaptarea metodelor instrumentale pentru monitorizarea funcționalității CBA în sisteme alimentare; modelarea combinatorică și statistică a sistemelor polifazice; identificarea interacțiunilor biopolimer-CBA; validarea aplicabilității CBA cu activitatea prelungată; adaptarea tehnologică a coloranților naturali în produse fermentate; analiza rolului fenomenelor fizico-chimice, elaborarea tehnologiei de microîncapsulare; demonstrarea aspectului termodinamic al biosintezei, stabilirea legăturii cauzale între termodinamica acumulării CBA și maximizarea valorii alimentelor; brevetarea procedeele și schemelor tehnologice de prelungire a activității funcționale a CBA în alimente.

Noutatea și originalitatea: În premieră, prelungirea funcționalității CBA în alimente este reprezentată ca replica controlului entropic al proceselor: asamblarea ierarhiilor, îndepărtarea compușilor destabilizanți, sinergia antioxidanților, complexarea CBA cu biopolimeri, formarea microstructurilor. Noutatea se manifestă prin: 1) propunerea unor protocoale de cercetare noi: controlul electrochimic al microîncapsulării, analiza polidispersității, determinarea profilului RGB, utilizarea hibridă a tehnicilor instrumentale și a modelărilor statistico-matematice; 2) elaborarea modelelor integrate, care

combină analiza chimică cu simularea proceselor; 3) definirea unor parametri de evaluare a calității alimentelor, raportați la funcționalitatea CBA.

Rezultatele obținute: ecuații de regresie, modele termodinamice, combinatorice, statistice; descifrările spectrelor (UV-Vis, FTIR-ATR) și cromatogramelor HPLC/PDA; profiluri cromatice CIE-Lab și RGB; diagramele de stare ale compozițiilor proteina-poliuronat, emulsiilor U/A/U; mecanismele de stabilizare ale compozițiilor biopolimer-colorant-apă.

Semnificația teoretică: clarificarea argumentată a unor aspecte controversate ale termodinamicii sistemelor biologice, elucidarea cauzelor eficacității scăzute și potențialului limitat al unor metode tradiționale de asigurare a activității funcționale ale CBA, elaborarea noilor sisteme by prolongare funcționalității CBA din compozițiile alimentare, elucidarea mecanismelor de stabilizare a CBA în diferite compoziții cu grad de structurizare ridicat.

Valoarea aplicativă: Rezultatele sunt valoroase pentru crearea alimentelor funcționale, evaluarea stabilității CBA și monitorizarea calității alimentelor, contribuind la tehnologii alimentare eficiente și produse de înaltă calitate, la consolidarea infrastructurii de cercetare și a parteneriatelor UTM–industrie, precum și la creșterea competitivității Republicii Moldova pe piața europeană.

Implementarea rezultatelor științifice: rezultatele au fost implementate în cursul „Chimie Fizică” și „Biochimie”. Pe tema tezei au fost eliberate 9 brevete de invenție.

ADNOTATION

BAERLE Alexei: “Prolonging the Functionality of Biologically Active Compounds in Food Compositions”. Doctor Habilitatus Thesis in Engineering Sciences.

Thesis structure: Abstract (RO, EN), Introduction, 6 Chapters, General Conclusions and Recommendations, Bibliography of 424 titles. The core text of the Thesis comprises 169 pages and includes 88 figures and 40 tables. The results have been published in 49 scientific papers, including: 1 monograph; 4 chapters in edited volume; 5 articles indexed in Web of Science, PubMed, Scopus; 8 articles recognized by NAQAER (ANACEC); 9 patents.

Study field: 253.06 – Biological & chemical technologies in the food industry.

Keywords: anthocyanins, betanin, biopolymers, chalcones, combinatorics, fermented dairy products, entropy control, mathematical modeling, microencapsulation, phase diagrams, polyunsaturated lipids, stability of biological systems, thermodynamic functions.

Research goal: To elaborate and to validate innovative strategies for prolonging the functionality of biologically active compounds (BACs), through the integration of classical and modern instrumental methods by development of thermodynamic, statistical and combinatorial models, the design of patentable procedures for extracting of functional biopolymers, microencapsulation of lipids and fat-soluble vitamins, complexing pigments

with biopolymers, as well as for monitoring of physico-chemical parameters relevant to food processing technologies.

Objectives: Clarify the mechanisms of BAC stabilization under physico-chemical and mechanical factors; to optimize extraction/separation procedures of BAC from vegetal sources; to adapt instrumental methods for monitoring BAC functionality in food systems; apply combinatorial and statistical modeling for multiphase systems; to identify biopolymer–BAC interactions; to validate the applicability of long-acting BAC; to develop technological solutions for the use of natural colorants in fermented foods; to analyze the role of physico-chemical phenomena in stabilization; to elaborate the microencapsulation technology; to demonstrate biosynthesis thermodynamic; to establish the causal link between thermodynamics of BAC accumulation and the maximization of food value; patent technological schemes for prolongation of foods functional activity.

Scientific novelty and originality. Here, the prolongation of BAC functionality in foods is represented as a counterpart of entropic control: hierarchization; removal of destabilizing compounds; antioxidant synergism; BAC-polymer complexation; microstructure formation. The points of novelty are: (1) new research protocols: electrochemical control of microencapsulation, polydispersity analysis, RGB profile determination, the hybrid use of instrumental techniques and mathematical modeling; (2) the development of models combining chemical analysis and process simulation; (3) the evaluation of food quality in relation to BAC functionality.

Results obtained. Regression equations, thermodynamic parameters, statistical and combinatorial models; interpretation of UV-Vis, FTIR-ATR spectra and HPLC/PDA chromatograms; CIE-Lab and RGB chromatic profiles; phase diagrams of protein–polyuronate compositions and W/O/W emulsions; stabilization mechanisms of biopolymer–pigment–water systems.

Theoretical significance: Reasoned clarification of certain controversial aspects in the thermodynamics of biological systems; demonstration of the usefulness of thought experiments in the study of food compositions; analysis of the limited efficacy of traditional methods for maintaining BAC functionality; elaboration of new operational systems and technological approaches to ensure extended functionality of BACs in food compositions; elucidation of stabilization mechanisms in structured systems.

Practical value: The results support the development of functional foods, the evaluation of BAC stability and food quality monitoring, contributing to more efficient food technologies and high-quality products, strengthening research infrastructure and TUM-industry partnerships, increasing the competitiveness of the Republic of Moldova on the European market.

Results implementation: Some results were implemented in the courses “Physical Chemistry” and „Biochemistry”. 9 invention patents were granted.

REPERE CONCEPTUALE

Actualitatea și importanța temei abordate. La nivel global, s-a produs o tranziție de la bolile infecțioase la cele cronice netransmisibile, aflate în strânsă legătură cu alimentația dezechilibrată, săracă în compuși biologic activi (CBA). Acești compuși – antocieni, betalaine, chinocalcone, acizi grași polinesaturați, fibre, oligozaharide – joacă un rol esențial în reducerea stresului oxidativ și a inflamației, dar sunt adesea instabili în condiții de procesare și digestie. Obiectul cercetării îl constituie prelungirea funcționalității CBA în matricea alimentară, prin soluții tehnologice inovatoare: microîncapsulare multifazică, complexare cu biopolimeri, reorganizarea fazelor apoase și reducerea activității apei. Structura majorității CBA permite aplicarea metodelor UV-Vis, HPLC-PDA, analizei RGB, tehnicilor electrochimice și de modelării entropice/exergonice, care permit monitorizarea comportamentului CBA în condiții reale și simulate. Rezultatele studiilor includ tehnologii brevetate, contribuie la extinderea portofoliului de produse funcționale, valorificarea resurselor vegetale și susținerea bioeconomiei circulare. Teza se aliniază direcțiilor UE privind sănătatea publică și sustenabilitatea, propunând soluții transferabile industriei alimentare naționale și europene.

Scopul lucrării (obiectiv-cadru): Elaborarea și validarea unor strategii științifice și tehnologice inovatoare de prelungire a funcționalității compușilor biologic activi în sisteme-model și compoziții alimentare, prin integrarea metodelor instrumentale clasice și moderne de cercetare, dezvoltarea de modele matematice (termodinamice, statistice și combinatorice), elaborarea metodelor de extracție a biopolimerilor cu proprietăți funcționale, de microîncapsulare a lipidelor și vitaminelor liposolubile, de complexare a coloranților naturali cu biopolimeri, monitorizarea și controlul parametrilor fizico-chimici ai proceselor tehnologice relevante pentru industria alimentară.

Obiective: Au fost formulate următoarele obiective operaționale:

1. Precizarea mecanismelor de destabilizare și de stabilizare a compușilor biologic activi sub acțiunea factorilor fizico-chimici și mecanici.
2. Dezvoltarea și adaptarea metodelor analitice avansate (spectroscopice, cromatografice, electrochimice, hibride) pentru monitorizarea în timp real a integrității și activității funcționale a CBA în sisteme model și reale.
3. Optimizarea procedeelelor de obținere a CBA din surse vegetale, menținerea integrității lor structurale și valorii funcționale în produsele alimentare.
4. Elaborarea și modelarea termodinamică, combinatorică și statistică a sistemelor polifazice – sistemelor Apă/Ulei/Aer, microcapsulelor; obținerea produselor funcționale cu conținut optimizat de acizi grași polinesaturați.
5. Studiarea și aplicarea biopolimerilor alimentari (alginat, acid hialuronic, celuloză microcristalină etc.) ca agenți de stabilizare a coloranților naturali, identificarea și explicarea interacțiunilor benefice sau destabilizante.

6. Obținerea și validarea aplicabilității a unor suplimente alimentare cu stabilitate ridicată și activitate prelungită în medii alimentare.
7. Adaptarea tehnologică a coloranților naturali compatibili senzorial cu unele produse fermentate, în scopul înlocuirii coloranților sintetici.
8. Precizarea și analiza critică a rolului fenomenelor fizico-chimice pentru procesul de microîncapsulare, eficientizarea tehnologiei de microîncapsulare.
9. Demonstrarea aspectului termodinamic al biosintezei, stabilirea legăturii cauzale: termodinamica acumulării CBA => valoarea alimentelor funcționale.
10. Elaborarea și brevetarea procedurilor și schemelor tehnologice, care asigură prelungirea activității funcționale a compușilor biologic activi în alimente.

Ipoteza de cercetare. Se presupune că integrarea strategiilor clasice și moderne de stabilizare a compușilor biologic activi, inclusiv prin modelarea influenței factorilor fizico-chimici, reducerea entropiei sistemului și aplicarea procedurilor de microîncapsulare și complexare cu biopolimeri, va conduce la prelungirea funcționalității acestor compuși în alimente. Controlul proceselor prin metode analitice avansate, stabilizarea matricei, efectul de livrare țintită, vor contribui la conservarea valorii CBA în condiții de procesare și consum.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor alese.

Metodologia de cercetare a integrat tehnici experimentale, modele matematice și procedee tehnologice pentru optimizarea stabilității CBA. Pentru analiza calitativă și cantitativă s-au utilizat metode UV-Vis și HPLC/PDA („DR 5000”, „Shimadzu LC 2030”, UTM), HPLC/MS („Agilent 1260”, USAMV Cluj), alese pentru sensibilitatea ridicată la cromoforii pigmentilor naturali. Polidispersitatea a fost analizată printr-o metodă nouă care combină analiza imaginii cu calcule statistico-geometrice. Pentru studiul interacțiunilor CBA-biopolimer s-au aplicat tehnici FTIR-ATR („Shimadzu IR Prestige 21”, USAMV Cluj). S-a realizat analiza cromatică CIE-Lab („Konica Minolta CR 400”, UTM). A fost propusă și o metodă nouă de analiză RGB. Controlul microîncapsulării s-a realizat cu un sistem electrochimic integrat (multitester, pH-metru, termostat, dozator, agitator), care permite monitorizarea în timp real a parametrilor esențiali și eliminarea etapelor intermediare. Modelarea proceselor s-a realizat prin calcule termodinamice ale efectelor energetice a biosintezei), statistice (rolul structurii ierarhice a alimentului în stabilitatea CBA, modelul adsorbției gelatinei) și combinatorice (analiza stabilității sistemelor Ulei/Apă/Aer). Metodele au fost aplicate in vitro și pe sisteme reale (extracte, emulsii, produse lactate).

Aspecte evidențiate de importanța teoretică și inovația științifică:

- prelungirea funcționalității CBA este corelată cu ciclul lor de viață;
- micșorarea entropiei contribuie la prelungirea funcționalității CBA;
- structurarea sistemelor alimentare asigură stabilitatea anti-entropică a lor;
- reducerea entropiei sistemelor alimentare poate fi realizată prin: îndepărtarea selectivă și amplă a compușilor destabilizanți, interacțiunea

sinergetică a antioxidanților, complexarea CBA cu biopolimeri comestibili, formarea microstructurilor ordonate care limitează dezorganizarea sistemică.

Metode de studiu, elaborate și aplicate pentru prima dată:

- sistem de control electrochimic al microîncapsulării,
- metodă de analiză a polidispersității emulsiilor și suspensiilor,
- diversificarea metodelor de evaluare și creșterea accesibilității determinării profilului cromatic al probelor în diferite stări de agregare,
- utilizarea tehnicilor spectroscopice, HPLC, și a modelării statistico-matematice pentru caracteristica stabilității sistemelor alimentare.

Valoarea aplicativă. Brevetabilitatea înaltă a rezultatelor obținute sugerează, că acestea au valoarea aplicativă și pot fi aplicate pentru:

- dezvoltarea alimentelor funcționale cu CBA stabili;
- evaluarea stabilității coloranților și antioxidanților în produse alimentare;
- utilizarea rezultatelor în platformele TI și IA de monitorizare a calității;
- diversificarea surselor vegetale autohtone;
- politici pentru înlocuirea aditivilor sintetici cu ingrediente naturale;
- promovarea educației alimentare și a alegerii conștiente.

Aprobarea lucrării la foruri științifice naționale și internaționale.

Rezultatele principale ale Tezei au fost comunicate și discutate în cadrul Conferințelor Naționale și Internaționale.

Conferințele internaționale de peste hotare: 11th International Symposium Euro-Aliment, 2023, Galați, România; Conference Euro-Aliment, the 10th International Symposium, 2021, Galați, România; 16th 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, Chișinău, Republica Moldova; Conferința Intelligent Valorisation of Agro-Food Industrial Wastes, 2021, Chișinău, Republica Moldova; International Conference Modern Technologies in the Food Industry, 2018, Chișinău, 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, Chișinău, Republica Moldova (Diploma de gradul III); Conferința tehnico – științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor, 2019, Chișinău, Republica Moldova (Diploma de gradul II); Conferința tehnico – științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor, 2017, Chișinău, Republica Moldova.

Rezultatele au fost prezentate și la un șir de saloane de invenție internaționale: The 7th 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, 5th Edition, 28-29 mai 2021, Suceava, România (Medalia de Bronz); Expoziția Internațională Specializată INFOINVENT, ediția a XVII-a, 17-20 noiembrie, 2021, Chișinău, Republica Moldova (Medalia de Bronz); European Exhibition of Creativity and Innovation, 13th edition - EUROINVENT, 22 mai, 2021, Iasi, Romania (Medalia de Aur); The 25th International Exhibition of Inventions, INVENTICA, ediția a XXV-a, 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 obținute au fost publicate în 49 de lucrări, dintre care: 1 monografie; 4 capitole în monografie colectivă, elaborată în cadrul Proiectului de Stat 20.80009.5107.09; 5 articole în baze științificometrice Web of Science, PubMed și Scopus; 8 articole în reviste din bazele de date, acceptate de către ANACEC. Pe tema tezei au fost înregistrate 9 brevete de invenție.

Sumarul capitolelor Tezei. Teza este expusă pe 169 pagini text de baza și include compartimente: adnotări în limbile română și engleză, Introducere, 6 Capitole, Concluzii Generale și Recomandări, Bibliografia, care include 424 referințe. Teza conține 88 figuri și 40 tabele.

Introducerea prezintă actualitatea științifică a temei tezei; obiectivul-cadru (scopul) tezei; obiectivele operaționale; ipoteza științifică generală; sinteza și argumentarea metodologiei cercetării; importanța teoretică și noutatea științifică; valoarea aplicativă a lucrării; lista forurilor internaționale și naționale, saloanelor de invenție, unde au fost prezentate materialele tezei; caracteristica publicațiilor; sumarul capitolelor; cuvinte-cheie.

Cuvinte-cheie: *antocieni, betanină, biopolimeri, chinocalcone, combinatorica, control entropic, diagrame de stare, funcții termodinamice, entropie, lipide polinesaturate, microîncapsulare, modelarea matematică, produse acido-lactice, stabilitate sisteme biologice.*

1. PROBLEMELE PROLONGĂRII FUNCȚIONALITĂȚII CBA ÎN SISTEME BIOLOGICE ȘI ALIMENTARE

Sunt analizate surse naționale (1) (2) (3) (4) etc și internaționale referitor la problematica Tezei. Sunt prezentate caracteristicile și provocările utilizării compușilor biologic activi în alimente funcționale. Se discută originea, diversitatea structurală și clasificarea acestora în funcție de efectele lor. Se subliniază lipsa unei terminologii uniforme și dificultățile implementării produselor cu CBA. Sunt analizate metode de prevenire a oxidării lipidelor, utilizarea compozițiilor de antioxidanți și formularea sistemelor echilibrate acizi grași saturați, AGS / acizi grași polinesaturați, AGPNS. Se atrage atenția asupra riscurilor hidrogenării și se menționează utilizarea biopolimerilor ca stabilizatori. Se descrie microîncapsularea ca metodă de protecție a CBA: tipurile de microcapsule; materialele de perete; tehnicile aplicabile; limitările de cost, proprietăți senzoriale; clasificarea CBA (1*, 13*)¹. Se abordează probleme de stabilitate a unor polifenoli și coloranți naturali, influențată de pH, activitatea apei, solvenți și prezența polimerilor .

Concluzii la Capitolul 1

1. Necesitatea dezvoltării alimentelor cu compuși biologic activi, benefici pentru sănătatea umană, este determinată de creșterea populației și de cerințele pentru o calitate superioară a vieții. Deficitul CBA în dieta cotidiană este cauzat de agricultura intensivă bazată pe monoculturi. Soluția constă în aplicarea tehnologiilor avansate pentru fabricarea alimentelor funcționale cu efecte fiziologice pozitive.
2. Producția alimentelor cu ingrediente funcționale implică dificultăți: necesitatea unor cercetări ample, reticența consumatorilor, standarde legislative complexe, costuri ridicate și dificultăți tehnologice în asigurarea stabilității CBA. Metodele de prolongare a activității acestor compuși nu sunt studiate din toate aspectele necesare. Sunt insuficiente date privind influența compoziției și proprietăților fizico-chimice ale alimentului asupra structurii și funcției CBA. Există necesitatea elaborării principiilor teoretice și practice pentru prolongarea funcționalității acestora în alimente.
3. Analiza bibliografică arată că metodele tradiționale de fortificare, bazate pe simpla adăugare a CBA fără a considera interacțiunile acestora cu matricea alimentară, și-au atins limitele. Crearea alimentelor funcționale eficiente necesită asigurarea stabilității structurale, protejând CBA de factorii mediului. Soluțiile includ structurarea sistemelor cu acizi grași polinesaturați, formarea compozițiilor biopolimer-CBA și procedee de microîncapsulare a ingredientelor active.

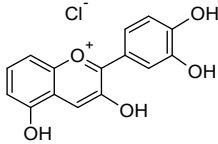
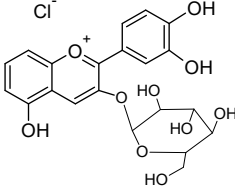
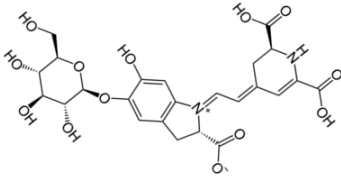
¹ Steluța * indică lucrările autorului incluse în materialul principal al tezei.

2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

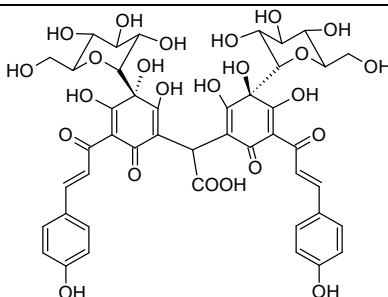
2.1. Caracteristica materiilor prime. Pentru obținerea betaninelor au fost utilizate rădăcini de sfecla roșie (*Beta vulgaris*) cu colorație intensă și omogenă. Trunchiul stratificat de varza de mare (*Saccharina japonica*) a servit pentru obținerea *in situ* a algiților cu masa moleculară mare. Petale de sofrânel (*Carthamus tinctorius*), au fost colectate pe câmpiile IGFP AȘ RM, uscate la 40°C, $U_R < 5\%$ și păstrate la întunec. Semințe de in (*Linum usitatissimum*) cu conținutul înalt al AGPNS, au fost păstrate la -18°C. Nuci (*Juglans regia*) au fost păstrați în saci perforați la 20°C și $U_R = 65\%$, apoi decojiți manual. Miezul inspectat privind prezența infestatorilor și păstrat în containere din PP. Ulei și tescovină au fost păstrate la 4°C (2*).

2.2. Caracteristicile unor biopolimeri. Soluțiile de gelatină pură, precum și complexe macromoleculare GelAlg și GelHur au fost preparate folosind gelatină alimentară instant solubilă. Celuloza microcristalină: Au fost utilizate preparatele comerciale cu dimensiunea particulelor de 50μm („Merck”), și Flocel-102 („Gujarat Microwax”), cu $\langle d \rangle = 90\mu\text{m}$, $\rho = 0,28...0,33 \text{ g/cm}^3$, $U_R = 3...5\%$. **Acidul hialuronic.** Reprezintă o polizaharidă liniară, în prezența unităților de N-acetilglucosamină legate prin punți β-1,4 și β-1,3. Sursa naturală accesibilă de acid hialuronic în forma concentrată – creasta cucoșului matur, *Gallus gallus L. masculinum* (5).

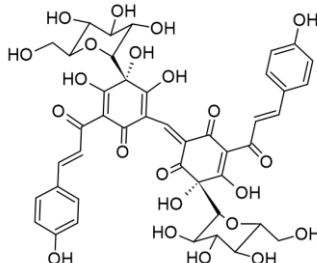
Tabelul 1. Caracteristicile CBA – coloranților naturali

Descrierea	Structura chimică
Cianidină Cy, Cy ⁺ . Cation Cy ⁺ : 271,2 D; CyCl: 306,7 D. UV-Vis, IR, ¹ H-RMN. Cristale roșii aciforme higroscopice, solubile în alcool și apă, insolubile în HCl _{conc.} ; > 99%	
Clorură de 3-glucozida cianidinei. CyGlu, Cy-3-O-Glu. Cation CyGlu: 433,4 D; CyGluCl: 468,8 D; UV-Vis, IR, TLC. Concentrat apos 10%, instabil la temperatura camerei, 90...95% Cy-3-Glu	
Betanina, E 162, Bt ; 550,5 D; UV Vis, TLC. Extract 10% în amestec EtOH : Aq (40 : 60), în prezența acidului citric. > 95% de betanină în amestec de coloranți	

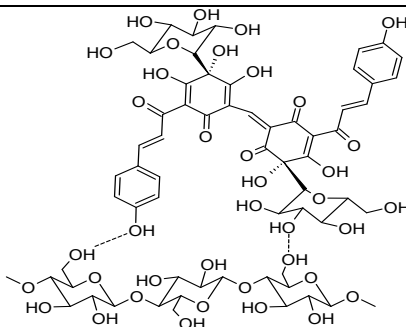
Amestec Chinocalcone Galbene, **ACCG**: Hydroxisafflor Yellow A, HSYA, 612,5 D; Anhydrosafflor Yellow B, AHSYB, 1044,9 D; **Precartamină**, PCrt, 956,8 D; HPLC/MS, HPLC/PDA, UV-Vis, RGB, CIE-Lab. Pulbere galbenă, moderat higroscopică, > 90% chininocalcone.



Cartamină (Izocartamină) - **Crt** (iCrt) 910,8 D, Hidrocartamină **Crt·H₂O** 928.8 - HPLC/PDA, UV-Vis, IR, RGB. Pulbere **roșie**, aproape nehigroscopică, rău solubilă în apă, moderat în etanol, bine solubilă în dimetilformamidă. > 99%



Complexul cartamină-celuloză micro-cristalină, CCC. HPLC/PDA, UV-Vis, IR, RGB. Microcristale non-higroscopice de culoare **magenta**. 10...25% cartamină în compoziția complexului cu celuloză (90...75% de celuloză, respectiv).



Tabelul 2. Instrumente utilizate și caracteristica scurtă a metodei

Instrument	Descrierea obiectului de studiu și metodei
<i>pH - metria extractelor CBA, sistemelor-model, produselor alimentare</i>	
pH-150-MI „MinskNauch-Pribor”. UTM	Sistemul combinat de electrozi „ESC-10603/7” (Ag/AgCl/KCl (saturată) // membrană de sticlă, în regim de termocompenzație automată (20...30°C).
<i>Determinarea activității apei (a_w-metria) ale pulberilor</i>	
LabSwiftAW. „Novasina AG” (Elveția)	Activitatea apei în probele de pulbere a fost înregistrată după 2 ore de expunere la aer la temperatura de 24°C.

Viscozimetria soluțiilor de biopolimeri	
Viscozimetru Ostwald diametru capilar d ≤ 0,88 mm	Metoda Mark-Houwink-Sakurada - determinarea viscozității la diluție infinită, $[\eta]$, și calcularea masei molare viscozimetrice a polimerului utilizând Ecuație 2.1: $M_{polimer} = ([\eta]/K)^{1/\alpha} \quad (2.1)$
Codificarea culorilor în sistemul CIELab	
Chroma Meter CR-400/410 „Konica Minolta” (Tokyo, Japonia). UTM	Parametrii CIELab (L^* - luminozitate, a^* - coordonata verde versus roșie, b^* - coordonata albastră versus galbenă) au fost măsurăți în cinci repetări. Instrumentul a fost calibrat cu plăci de referință albe și negre pentru probe omogenizate. Analiza culorii celor două tipuri de iaurt s-a realizat pe baza variațiilor L^* , a^* , b^* și calculând diferența totală de culoare (ΔE^*) folosind ecuație: $\Delta E^* = \sqrt{(L_i^* - L_0^*)^2 + (a_i^* - a_0^*)^2 + (b_i^* - b_0^*)^2} \quad (2.2)$
Codificarea RGB pentru coloranți chinocalconici și alimente în baza lor	
Smartphone cu camera 12...64 Mpixels (orice model)	Probele au fost fotografiate sub iluminare constantă (3000 ± 50 lx), folosind aplicația „Lux Light Meter”. Imaginile au fost procesate cu „ImageColorPicker”, determinând codul RGB. Valorile medii <R>, <G> și au fost obținute prin analiza a minim trei pixeli.
Spectroscopia UV-Vis	
Spectrofotometru UV-Vis „DR 5000” „Hach-Lange” (Germania-SUA), UTM	Spectre au fost înregistrate în intervalul 200...800...nm, folosind celule de cuarț sau din PS cu $l = 1,0$ cm. Pentru ajustarea valorii pH a soluțiilor de spectrofotometrie, au fost utilizați acizii clorhidric (pH = 1...3), citric (pH = 3...6), carbonat de sodiu (pH = 6...10), hidroxizi de sodiu și de potasiu (pH = 6...12).
Spectroscopia FTIR-ATR	
„IR Prestige 21” „Shimadzu”, (SUA-Japonia-Germania). UȘAMV Cluj	Mostrele pulberilor au fost scanate la o rezoluție de 4 cm^{-1} , în regim de 16 scanări repetate, folosind metoda „Attenuated Total Refraction”, ATR (reflexie totală redusă) pe un accesoriu de diamant, în intervalul de numere de undă de $600 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$.
Cromatografia cuplată cu spectrometru de masă (HPLC/MS)	
HPLC „Agilent 1200” cu MS „Agilent 6110” (SUA). UȘAMV, Cluj	Coloană „Eclipse”, C_{18} , ($4,6 \times 150$ mm, $5 \mu\text{m}$) la 25°C . Fragmentarea spectrului de masă prin ionizarea pozitivă, „electrospray”, ESI(+), tensiune capilară de 3.000 V, la 350°C și debit de azot de $8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Au fost utilizate două niveluri de energie pentru a obține 50 sau 100 de fragmente în intervalul m/z: 100...1000 Da (6).

Cromatografia cuplată cu matrice de fotodiode (HPLC/PDA)

Cromatograf HPLC „LC 2030-C 3D-Plus”. „Shimadzu Corporation”, (SUA-Japonia-Germania). Universitatea Tehnică a Moldovei	Metoda izocratică: „Phenomenex” C ₁₈ , (150 mm, 4,5 mm, 5 μm, pori 0,08 μm). Eluant H ₂ O : CH ₃ CN: CH ₃ OH : TFA 59:30:10:1 (7). Metoda gradient: Varianta 1: faza A: apă bidistilată cu 0,1% (v) CH ₃ COOH; faza B: acetonitril cu 0,1% CH ₃ COOH. Varianta 2: faza A: apă bidistilată cu 0,1% (v) acid acetic glacial; faza B: acetonitril cu 1,0% CH ₃ COOH. Flux eluant (flow): 0,5 mL/min, 5% faza B; temperatura 25 / 30°C; sampling: 12,5 Hz; temperatura celula: 30 / 32°C. Schema gradientului, timp - faza „B”: 0 min. - 5%; 2 min. - 5%; 18 min. - 40%; 20 min. - 90%; 24 min. - 90%; 25 min. - 5%; 30 min. - 5% (flow).
--	--

2.3. Metode de optimizare a fluxului de date.

Construirea diagramelor ternare $Y = f(X_1, X_2, X_3)$. Au fost construite diagrame triunghiulare care vizualizează topologia proprietăților sistemelor ternare, folosind un număr redus de experiențe (6...10). Fiecare vârf al triunghiului Gibbs-Roseboom-Stocks reprezintă maximum pentru componentele A, B, C, iar fiecare axa laterală – o compoziție binară, exprimată în procente. O linie, care formează $\angle 60^\circ$ cu axa a, reprezintă mulțimea compozițiilor cu conținut a, %. Astfel, punctul de intersecție a liniilor punctate pe Figura 1 are coordonatele 50:33:17%.

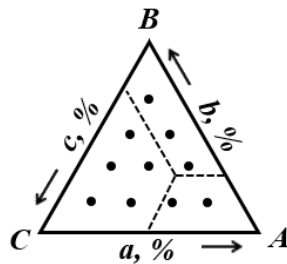


Fig.1. Triunghi Roseboom

Experimentului Factorial Liniar Binivelar. Analiza ecuațiilor de regresie. În sistemele alimentare sunt suficient de informative modele liniare clasice (8), care presupun realizarea a $N = 2^j$ tipuri de experiențe pentru j factori în Experimentul Factorial Complet, **EFC**. Matrice **EFC** se transformă în matrice **EFF** (Experimentul Factorial Fraționat, $N = 2^j$, în care $j = j_E - j_S$ (j_E – numărul factorilor de influență, dintre care j_S au fost obținuți prin substituția factorilor de interacțiune (35*).

$$EFC 2^2: Y = \beta_0 X_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_{12} \tag{2.3}$$

$$EFF 2^{3-1}: Y = \beta_0 X_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 \tag{2.4}$$

$$EFC 2^3: Y = \beta_0 X_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \sum \beta_{kl} X_{kl} + \beta_{123} X_{123} \tag{2.5}$$

$$EFF 2^{4-1}: Y = \beta_0 X_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \sum \beta_{kl} X_{kl} + \beta_4 X_4 \tag{2.6}$$

Pentru unele regresii, obținute în baza măsurărilor spontane, care nu au fost planificate *a priori* ca EFC sau EFF, a fost utilizat masterul de analiza regresiiilor: **Excel Data Sheet** → **Data** → **Data Analysis** → **Regresion**

Determinarea polidispersității emulsiilor și suspensiilor. Metoda elaborată este originală, aplicabilă pentru emulsii U/A, lapte vegetal (19*) și suspensii de microcapsule. Probele studiate se fotografiază în rezoluție 12...64 MPx, camera fiind instalată în ocularul microscopului sau încadrată în el. Modul de iluminare a probelor se alege în funcția de transparența probei. Obiectele se numără manual, folosind imagini mărite și tipărite. Se recalculează parametrii obiectelor: diametrul mediu, volumul fracțiunii, fracția de volum:

$$V_i = \frac{\pi \cdot \bar{d}_i^3}{6} \quad (2.7) \quad V_{\varphi_i} = N_i \cdot V_i \quad (2.8) \quad \varphi_i = \frac{V_{\varphi_i}}{\Sigma V} \quad (2.9)$$

în care: V_{φ_i} – volumul fracțiunii i ; V_i – volumul unui obiect sferic (microcapsulei, picăturii de emulsie) cu diametrul mediu \bar{d}_i ; N_i – numărul calculat al obiectelor din fracțiune i ; φ_i – fracția volumică a microobiectelor cu diametru mediu \bar{d}_i ; ΣV – volumul sumar analizat al tuturor fracțiilor.

Determinarea unor CBA cu un standard convențional. Ca standard se utilizează extractul, care conține compusul în cauză, ori un component relativ pur cu parametrii optici cunoscuți (i.e., în extractul de mure predomină CyGlu (9). După UV-Vis și HPLC/PDA se utilizează Ecuație:

$$C_{\text{probă}} = \frac{D \cdot A_{\text{pr.}}}{\varepsilon \cdot l \cdot A_{\text{st.con.}}} = K \cdot \frac{A_{\text{pr.}}}{A_{\text{st.con.}}} \quad (2.10)$$

în care: $C_{\text{probă}}$ – concentrația molară a CBA în proba analizată; D – absorbanta soluției CBA la spectrofotometrul UV-Vis; ε – coeficient molar de extincție; $L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (din literatură); l – parcurs optic, cm; $A_{\text{probă}}$ – aria picului CBA, mAU · s. $A_{\text{st.con.}}$ – aria picului standardului convențional, mAU · s.

2.4. Sisteme de operare și de susținere

Sistem de operare a proceselor de filtrare-sorbție-eluare. Reprezintă un analog accesibil al HPLC preparative, fiind format din micro-pompă capabilă să asigure viteza constantă de propulsare a fazei mobile, 0,1...10 cm³/min, și o coloană termostatabilă unită la un termostat cu pompă.

Sistem electrochimic de susținere a funcționalității microcapsulelor, SSF-MC-CEP. SSF-MC-CEP a fost elaborat pentru monitorizarea proceselor asamblării microcapsulelor (10*). SSF-MC-CEP permite realizarea și studierea diferitor procese în sisteme-model, care au replica electrochimică ușor măsurabilă: rezistența, conductivitatea, pH. Valorile măsurate servesc pentru luarea deciziei finalizarea unui proces și începerea altuia. SSF-MC-CEP permite asamblarea microcapsulelor și măsurările simultane a conductivității supernatantului fără extracția probelor. SSF-MC-CEP (Figura 2) se asamblează pe agitatorul magnetic cu încălzire, 1. Reactorul, 4, cu volum de 200...1000 cm³ poate fi completat cu o cămașă de răcire. În reactorul este imersat termometru, 5, electrodul combinat, 8, unit la pH-metru, 3, electrozi inox, 6 și 7, uniți la ohmmetru, 9. Se asigură poziția constantă a electrozilor, 6 și 7 în cadrul experienței, ideal - în cadrul experimentului.

Dezavantajul agitatorului magnetic pentru măsurările electrochimice este că acesta nu asigură viteza constantă de agitare, îndeosebi la schimbarea viscozității soluțiilor, care are loc în sisteme și procese cu participarea biopolimerilor. Înlocuirea agitatorului magnetic cu un agitator mecanic rezolvă problema vitezei constante dar prezintă pericol pentru integritatea electrozilor. Avantajul SSF-MC-CEP, ca și a altor sisteme tip „multi-cooker”, constă în faptul, că aceste sisteme sunt realizabile în laboratoare subfinanțate.

Sistem electroforetic. Electroforeză permite determinarea semnului sarcinii particulei coloidale sau a microobiectului, care este mobil în câmpul electroforetic. Al doilea parametru foarte important și mai fin este potențialul electrocinetic, *zeta*, ζ , prin ecuație Helmholtz-Smoluchowski (10), (11):

$$\zeta = \frac{\eta \cdot V}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} = \frac{\eta \cdot l \cdot L}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot U \cdot \tau} \quad (2.11)$$

în care: η – vâscozitatea apei, $10^{-3} Pa \cdot s$; ε – constanta dielectrică a apei, 89; ε_0 – permitivitatea electrică a vidului, $8,85 \cdot 10^{-12} F/m$; V – viteza, m/s ; H – intensitatea câmpului electric, V/m ; l – deplasarea particulelor coloidale în câmpul electric, m ; τ – timpul electroforezei, s ; L – distanța dintre suprafețele electrozilor (lungimea efectivă a tubului), m ; U – tensiunea sursei, V .

Schema dispozitivului electroforetic (Figura 3) conține: a) sursa tensiunii „SPA-97” (Contragent Co, UA); b) tester „UT33C” (Shenzhen Sunkoo-Reid Electronic Ltd, CN); c) electrozi cu suprafața plată, confecționați manual din oțel inoxidabil AISI-304; d) hotarul „coloidul / supernatantul” (mediul de dispersie);

e) tub în forma de „U” cu diametru 1...1,4 cm, lungimea efectivă 15...25 cm; f) sensul mișcării particulelor cu sarcina globală „-” (A) și „+” (B).

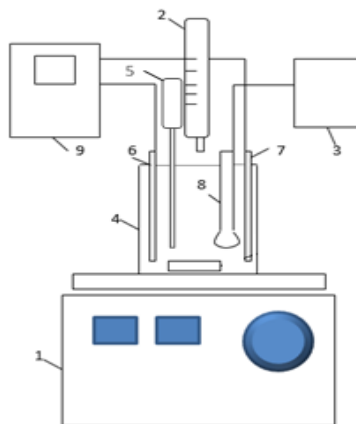


Fig.2. SSF-MC-CEP

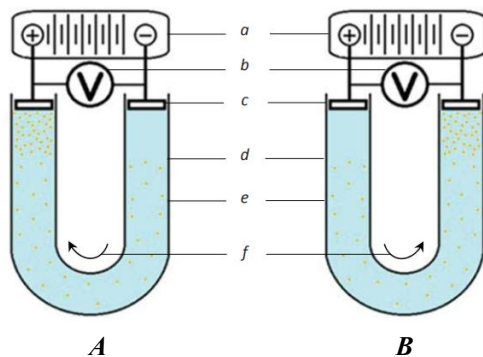


Fig.3. Schema sistemului p/u electroforeză

Sistem de analiza culorii în baza codificării red-green-blue (RGB). Culoarea compușilor biologic activi, reprezintă un indiciu important de stare și stabilitate a acestora (11*). Metoda CIELab utilizează un spațiu virtual de coordonate a acestora (L, a, b), în care culoarea este determinată de coordonatele a și b , iar L este luminozitatea; $L \in (-50; 50)$. Culoarii negre corespund coordonatele $L, a, b = -50, 0, 0$, iar celei albe: $L, a, b = +50, 0, 0$. În special pentru probele umede a fost elaborată metoda, bazată pe utilizarea codului RGB, direct compatibilă cu instrumentele cromatice din Microsoft Office. Spațiul RGB reprezintă un cub, în care intensitatea componentei este redată de un byte de informație (12). Figura 4 reflectă corelația între CIELab și RGB.

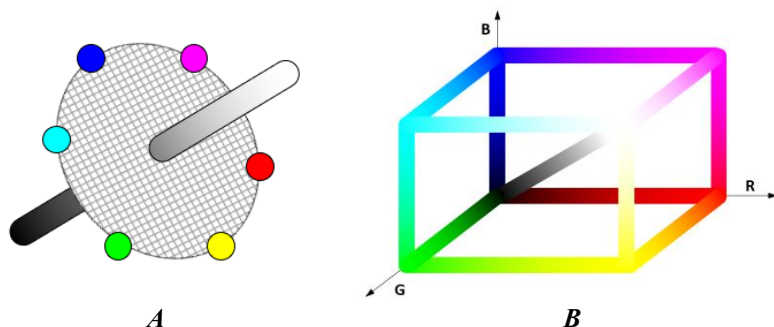


Fig.4. Corelația între CIELab și RGB: A – CIELab: negru (-50, 0, 0), gri (0, 0, 0), alb (50, 0, 0); B – RGB: negru (0, 0, 0), alb (255, 255, 255)

Analiza necesită asigurarea condițiilor reproductibile de iluminare, (3000 ± 50 lux) și de captarea imaginii (figura 5). Pentru a reduce din neomogenitatea culorii, codurile RGB se înregistrează în trei puncte care formează un triunghi echilateral. Media se rotunjește la un număr întreg, dat fiind faptul, că codul RGB este format din numere întregi (Roșu, 255:0:0; Verde, 0:255:0; Albastru, 0:0:255; Cyan, 0:255:255; Magenta, 255:0:255).

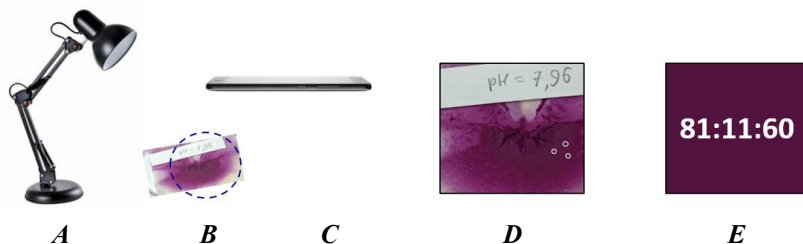


Fig.5. Determinarea codului RGB: A – LED 6400 K; B – obiectul iluminat; C – smart phone; D – imaginea; E – cod <RGB> și <culoarea>

2.5. Interpretarea statistică a datelor experimentale

Estimarea erorilor măsurărilor. În majoritatea experimentelor, a fost acceptat nivelul de încredere (certitudine) $P = 0,95$. Erorile indirecte au fost calculate prin suma pătratelor erorilor relative și prin metoda derivatelor parțiale:

$$\varepsilon_Y = \frac{\Delta Y}{\bar{Y}} = \sqrt{\sum_{i=1}^j \left(\frac{\Delta X_i}{\bar{X}}\right)^2} \quad (2.16) \quad \Delta Y = \sqrt{\sum_{i=1}^j \left(\frac{\partial Y}{\partial X_i}\right)^2 \cdot \Delta X_i^2} \quad (2.19)$$

Modelarea statistică. Modelul „punga cu bile” permite calculul distribuției probabilistice a stărilor sistemului, conform ecuațiilor 2.20...2.21:

$$P_{R/O} = \frac{N!}{N_R! \cdot N_O!} \quad (2.20) \quad P_{R/O}^{\%} = \frac{P_{R/O}}{\sum P_i} \cdot 100\% \quad (2.21)$$

Curba $P_{R/O}^{\%} = f(N_R)$ descrie ponderea stărilor posibile ale sistemului-model.

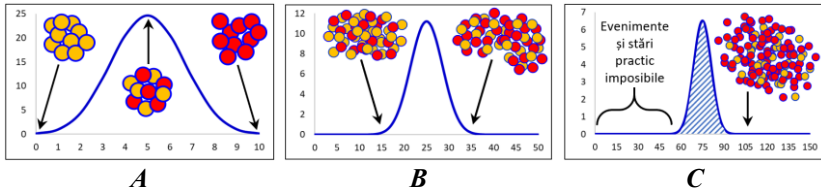


Fig. 6. Repartizarea $P^{\%} = f(n)$ în sisteme-model bicomponente:

A – 10 particule; B – 50 particule; C – 150 particule

Modelul bilelor vizualizează ireversibilitatea proceselor: o stare perfect ordonată este extrem de puțin probabilă, spere deosebite de dezorganizare.

Concluzii la Capitolul 2.

1. Ca surse de CBA și biopolimeri au fost utilizate: talul *Saccharina japonica*, rădăcini de sfeclă, miez de nuci, semințele de in, petalele de șofrănel. Din acestea s-au obținut: algi-nați; extracte purificate de betacianină și betaxantină; ulei bogat în ω_3 și ω_6 ; arabinoxilan; amestec chinocalcone galbene, ACCG; cartamină, Crt; complexul cartamină-celuloză (CCC).
2. Studiul sistemelor alimentare funcționale necesită utilizarea combinată a metodelor instrumentale (electrochimice, spectroscopice, cromatografice), a metodelor logice (experiment mental), și de modelare (experiment programat/neprogramat, analiza regresiiilor Box-Hunter).
3. S-au determinat limitele de aplicare ale unor metode de cercetare. Regresiile binivelare sunt suficient de informative. Spectrele UV-Vis ale CBA derivă din grupe cromofore și auxochrome, care conferă funcționalitate. Prin urmare, spectroscopia UV-Vis este metodă universală pentru studierea CBA, iar HPLC cu detector PDA este varianta optimală.
4. Au fost dezvoltate metode originale de analiza: sisteme de adsorbție-eluție la viteză constantă, instalație pentru analiza sistemelor proteină-polizaharidă prin electroforeză, instalație pentru obținerea MC prin control electrochimic, metodă de analiză a polidispersității sistemelor U/A și a suspensiilor de microcapsule, metoda analizei profilului „RGB”.

3. STABILIZAREA ȘI PROLONGAREA FUNCȚIONALITĂȚII CBA ÎN SISTEME ALIMENTARE

3.1. Aspectele combinării metodelor spectrale și cromatografice.

Culoarea alimentelor corelează cu prezența CBA cu activitate antioxidantă (3*)(5*). Identificarea și separarea coloranților naturali sunt influențate de interacțiunea lor cu biopolimeri (23*) (40*).

3.2. Influența factorilor fizico-chimici asupra stabilității chalconelor.

Chinocalcone galbene din șofrănel exercită un rol esențial în apărarea împotriva agenților patogeni (13), acțiunea lor benefică asupra sănătății (14).

Caracteristicile spectrale ale calconilor. Spectrele sunt cuantizate și se supun legii Beer-Lambert (15). Maximele de absorbție pentru chinocalconele galbene: HSYA, AHSYB, Precartamină - se încadrează în 402...412 nm (16). Absorbanța în UV-Vis pentru ACCG este moderat dependentă de pH (fig. 7).

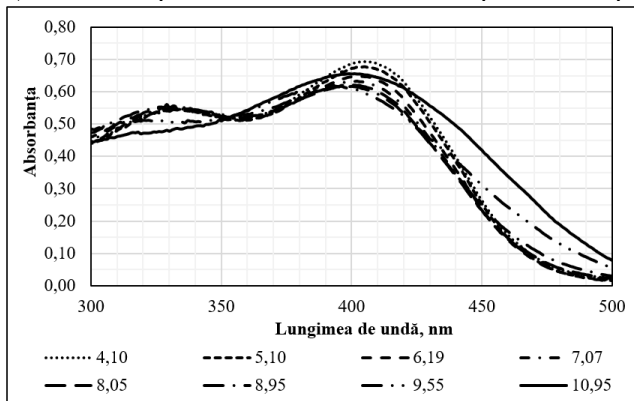


Fig. 7. Spectrele extractului apos 0,5% ACCG la pH diferit

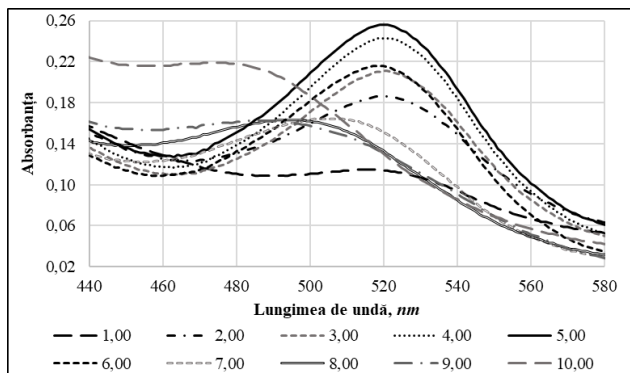


Fig. 8. Spectrele UV-Vis ale cartaminei 10^{-5} mol/L la pH diferit

Sensibilitatea cartaminei la pH este mai pronunțată, decât cea a ACCG. La pH > 6 maximul se deplasează hipsocromic până la 475 nm la pH = 10 (Fig.8). Alimente sunt consumabile la pH 3,5...8,0. Funcție $\varepsilon = f(\text{pH})$ este necesară pentru determinarea condițiilor optime de utilizare a coloranților:

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

în care $A(\text{pH}_i)$ – absorbanțele experimentale ale soluțiilor la pH_i respectiv, C_M – concentrația molară a coloranților galbeni, recalculată la precartamină, l – parcurs optic, 1 cm. Funcțiile $\varepsilon = f(\text{pH})$ au fost determinate după criterii: (1) polinomul de gradul minim; (2) $R^2 > 0,97$. Acestor două criterii satisfac ecuațiile de ordinul trei, care reprezintă un model adecvat (Figura 9).

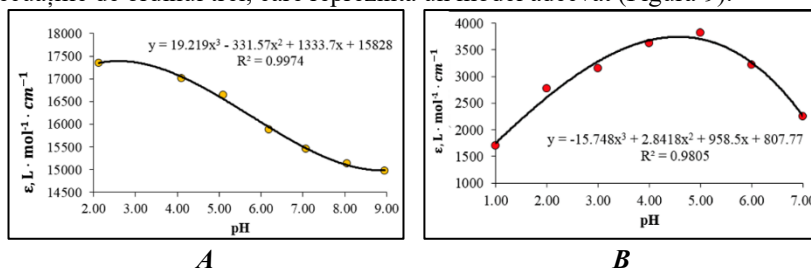


Fig. 9. Extincțiile calconelor în soluțiile apoase în funcție de pH:
A – ACCG, recalculat după precartamină; B – cartamină

Ecuatiile 3.3 permit calcularea extincțiilor molare ale coloranților pentru șirul valorilor pH, care corespunde unui sortiment larg de alimente și băuturi:

$$\varepsilon_{\text{ACCG}} = 19,219 (\text{pH})^3 - 331,57 (\text{pH})^2 + 1333,7 (\text{pH}) + 15828 \quad (3.3.1)$$

$$R^2 = 0,9974 ; \text{pH} \in (2; 9) ; \bar{\Delta\varepsilon} = 1,9 \cdot 10^2$$

$$\varepsilon_{\text{Crt}} = -15,75 (\text{pH})^3 + 2,842 (\text{pH})^2 + 958,5 (\text{pH}) + 807,8 \quad (3.3.2)$$

$$R^2 = 0,9805 ; \text{pH} \in (1; 7) ; \bar{\Delta\varepsilon} = 1,6 \cdot 10^2$$

$$\varepsilon_{\text{max}}^{\text{pH}=2,5}(\text{ACCG}) = (173,0 \pm 1,9) \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (3.4.1)$$

$$\varepsilon_{\text{max}}^{\text{pH}=4,5}(\text{Crt}) = (37,0 \pm 1,6) \cdot 10^2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (3.4.2)$$

Expresia $A = \varepsilon \cdot C \cdot l$, permite estimarea ordinului concentrației colorantului roșu, aflat în forma de microsuspensie din particulele polimerice îmbibate.

Tabelul 3. Concentrațiile molare ale calconelor în sisteme-model

Colorant	Extincție, ε , $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	M, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	C_M^U , $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ A $\approx 0,2$	C_M^I , $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ A $\approx 1,0$
ACCG	17300	957	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$
Cartamină	3700	911	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-5}$
CCC (~ 25% Crt)	3700	3644	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$27 \cdot 10^{-5}$

Notă: C_M^U – concentrația molară estimativă a compusului colorant, necesar pentru colorarea ușoară; C_M^I – concentrația necesară pentru colorarea intensă.

Calculul din Tabelul 3 permite estimarea dozei de colorant, administrate în produsul alimentar, DC_{PA} , $g \cdot kg^{-1}$ (gram colorant per kilogram produs), necesare pentru colorarea unui kilogram sau a unui litru de produs alimentar:

$$DC_{PA} = C_M^U \cdot M \quad (3.5)$$

Stabilitatea chalconelor în funcție de pH. La pH 2,0...9,0 culoarea chalconelor galbeni practic nu se schimbă. La pH > 9,5 crește extincția globală la 400...500 nm. Spectrele cartaminei în funcție de pH diferă (Fig.8). La pH = 6,0, $\Delta\lambda = -30...40$ nm - dispăre culoarea roșie. Cartamina este supozabilă modificărilor considerabile ale cromoforului (Fig.10). Creșterea absorbției la $\lambda = 390$ nm în medii alcaline este cauzată de grupele p-cumaroil (17) din pozițiile 6 și 6'. Grupele p-cumaroil sunt dispuse transformărilor fenol-chinonă la pH > 10, și pot suferi degradări oxidative (18).

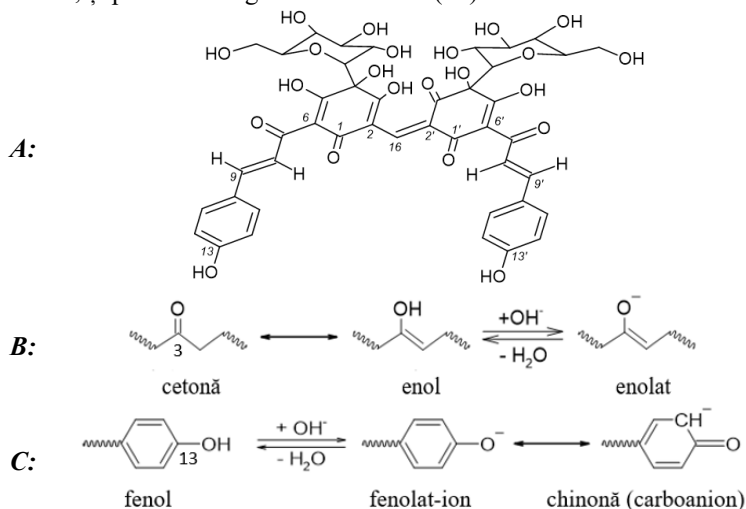


Fig.10. Cartamina: A – la pH = 2,0...6,0; B – echilibru ceto-enolic la pH = 6,0...8,0; C – echilibru fenol-chinonă la pH 8,0...11,0

În Figura 11 este prezentat procesul de hidratare a cartaminei prin adiție anti-Markovnikov. Hidrogenul se adăunează la carbonul mai puțin hidrogenizat 2' datorită efectului -M al $-CO-$ din pozițiile 1' și 3' a cartaminei (19).

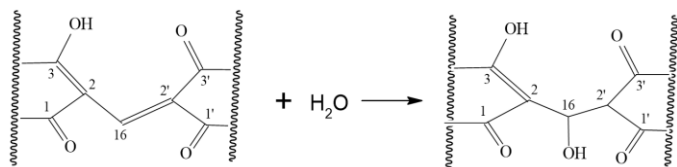


Fig.11. Formarea hidrocartaminei (Crt·H₂O) galbene

Structura grupelor cromofore ale hidrocartaminei este identică cu structura acestora în molecula de precartamină, $\lambda_{max} = 410 \text{ nm}$. În medii slab bazice cartamină este hidratată. La extracția cartaminei din CCC, se observă două picuri cu spectre similare, $\lambda = 519 \text{ nm}$, și $\lambda = 521 \text{ nm}$ (Figura 12).

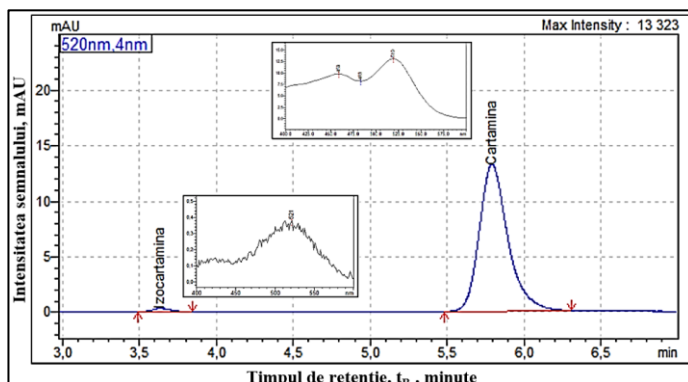


Fig.12. HPLC și spectrele UV-VIS/PDA a două chinocalcine izomere: izocartamină ($\lambda_{max} = 521 \text{ nm}$), cartamină ($\lambda_{max} = 519 \text{ nm}$)

Descifrările recente ale spectrelor H^1 -RMN și C^{13} -RMN a cartaminei (20) confirmă structura „carcasă de pui”, dar și faptul, că deprotonarea are loc în pozițiile 3 ori 3', datorită echilibrului ceto-enolic. În compoziția pigmentilor din șofrănel de diferite genotipuri izocartamină nici nu se menționează (21).

Cinetica de descompunere a cartaminei. A fost presupus, că cartamină degradează după cinetica de ordinul I. Cartamină a fost obținută prin extracție din CCC cu soluție Na_2CO_3 1% (32*), și adusă la $pH = 4,5$, filtrată și injectată. Au fost calculate constantele de viteză la $pH = 4,5$: $K_{I,278K} = 0,00357h^{-1}$ și $K_{I,293K} = 0,0835h^{-1}$. $E_A = 142 \pm 5 \text{ kJ}$ corespunde procesului în soluție reală, și nu implică fenomenele în fază solidă și la interfață.

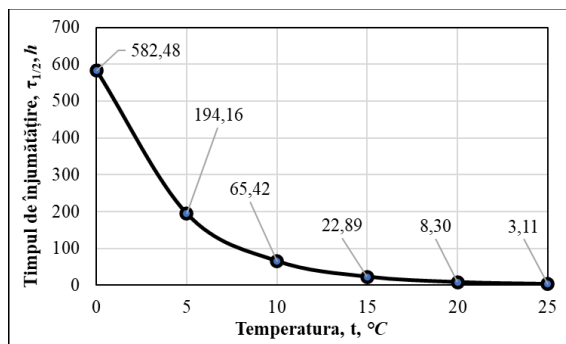


Fig.13. Funcție $\tau_{1/2} = f(t)$

Cartamină este convențional stabilă la temperaturi mai mici de 10°C (Figura 13). Prin urmare, în starea dizolvată ea nu este utilă pentru colorarea băuturilor și altor alimente cu un conținut ridicat de apă, îndeosebi că majoritatea acestor produse se păstrează la temperaturile camerei.

Influența UV asupra stabilității calconelor. Stabilitatea compusului la razele UV, poate servi un indiciu suplimentar (nu și suficient) al stabilității lui în alimente. ACCG și CCC au fost expuse la UV, 30Wt, puterea convențională de iluminare de 100 ± 2 lx, 4 ore. Probele de ACCG, $0,100 \pm 0,001$ g, au fost dizolvate, filtrate prin PTFE 0,22 micrometri și injectate imediat.

Tabelul 4. Influența radiațiilor UV asupra componentelor ACCG

Cod	Calconă	λ_{max} , nm	Rt, min	C_{pCrt} , mg·g ⁻¹	Δ , %
ACCG	HSYA	403	18,3	336 ± 11	-
	Neidentificată	409	18,8	$56,3 \pm 1,7$	-
	PCrt	411	20,0	$309,5 \pm 9,3$	-
	AHSYB	411	22,0	$248,4 \pm 7,5$	-
ACCG/UV	HSYA	403	18,2	347 ± 11	+ 3,4
	Neidentificată	409	18,8	$52,0 \pm 1,6$	- 7,7
	PCrt	409	20,0	$292,7 \pm 8,8$	- 5,5
	AHSYB	410	22,0	$258,1 \pm 7,8$	+ 3,9

Notă: ACCG/UV – ACCG, iradiat cu UV; C_{pCrt} – concentrația chinocalconului, mg/g pCrt; Δ – variația de conținut după iradierea cu UV.

Tabelul 4 confirmă, că ACCG/UV nu suferă schimbări în compoziția calconică. Probele CCC, $0,100 \pm 0,001$ grame, au fost extrase cu soluție Na_2CO_3 , extracte ale au fost filtrate prin PTFE 0,22 μ m și injectate.

Tabelul 5. Influența UV asupra complexului cartamină-celuloză

Cod	Calcona	$\lambda(max)$, nm	Rt, min	Crt/CCC, mg/g	% izomer
CCC	iCrt	513	6,13±0,05	~ 120	2,7±0,2
	Crt	519	8,84±0,05		97,3±0,2
CCC/UV	iCrt	522	6,13±0,05	~ 104	5,20±0,2
	Crt	520	8,84±0,05		94,80±0,2

Tabelul 5 demonstrează sensibilitatea mare a cartaminei la UV. Concentrația ei scade de la ~ 120 mg/g până la ~ 104 mg/g, și se modifică raportul Crt/iCrt. Astfel, ponderea izocartaminei în CCC/UV crește până la 5,20% în comparație cu CCC neiradiat, în care ponderea iCrt = 2,66%. Ambele efecte confirmă, că există etapa de izomerizare prin formarea Crt·(H₂O), în care C¹⁶ devine sp³.

3.3. Prolongarea funcționalității lipidelor.

Prevenirea degradării lipidelor constituie o sarcină de prim-ordin pentru elaborarea alimentelor funcționale cu durate de valabilitate mari (22).

Prevenirea oxidării lipidelor în sisteme cu antioxidanți. Au fost analizate spectrele UV-Vis ale uleiurilor de nucă (UN) (Figura 14). Două dintre uleiuri

de nuca, UN-PL-1 și UN-PL-2, reprezintă produse comerciale, declarate ca fiind obținute prin presare la rece. Ulei de nucă UN-UTM, a fost obținut prin presare la rece în condiții de laborator la presa hidraulică la 20 MPa.

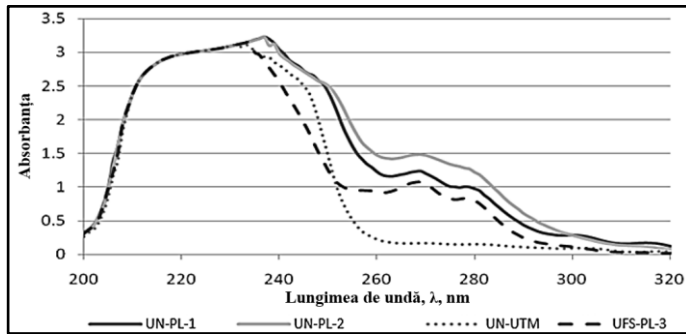


Fig.14. Spectre UV a uleiurilor vegetale

Spectrele UV-Vis ale uleiurilor de la producători locali absorb la 270 și 280 nm, ce poate indica prezența unor fenoli liposolubili. Proba UN-UTM, obținută prin presare la rece, nu conține aceste benzi. Respectiv, producătorii locali procesează uleiul cu abateri de la tehnologie de presare la rece. Spectrele IR ale uleiurilor comerciale manifestă creșterea ponderii oscilațiilor de deformare a $-CH_3$ la 1380 cm^{-1} și a oscilațiilor de deformare ale $-OH$ la 1410 cm^{-1} , semnale de prelucrare termică a materiei prime (36*). Astfel, spectre UV-Vis și IR nu sunt suficiente pentru constatarea sigură a falsificării uleiurilor, dar pot servi ca indicatorii nerespectării tehnologiei de producere.

A fost analizată influența asupra uleiului de nuci a antioxidanților: DL- α -tocoferol, DLTP; ascorbil palmitat, AAP; octil galat, OG. Analiza compozițiilor a demonstrat, că OG și AAP contribuie la scăderea indicelui de peroxid, PN și a indicelui de para-anisidină, PAI, a uleiului cu AGPNS (20*):

$$\overline{PN}_{14z} = 3.06X_0 - 0.54X_1 - 0.24X_2 - 0.39X_3 + 0.27X_{12} + 0.12X_{13} + 0.08X_{23} + 0.19X_{123}$$

$$\overline{PAI}_{75z} = 2.04X_0 - 0.06X_1 + 0.20X_2 - 0.03X_3 + 0.00X_{12} - 0.09X_{13} - 0.07X_{23} + 0.02X_{123}$$

Coeficienții β dezvăluie efecte synergice. Antioxidantul controversat (23), DLTP contribuie la creșterea PAI atât direct, cât și prin interacțiune cu alți antioxidanți. Activitatea totală crește în șir DLTP < AAP < OG, ce corespunde cu creșterea tensioactivității, și corelează cu datele altor cercetători (24).

Prolongarea funcționalității AGPNS în compozițiile lipidice. Compozițiile lipidice cu AGPNS trebuie să treacă în stare lichidă la temperaturile 33...36°C, caracteristice cavității bucale (25). Polimorfismul grăsimilor permite formarea compozițiilor lipidice cu textură potrivită și cu stabilitate ridicată la păstrarea la rece, în care va avea loc solidificarea grăsimilor cu un conținut înalt de AGPNS. În scopul determinării influenței AGS și a AGMNS asupra temperaturii de topire, au fost studiate compoziții cu ulei de nucă, acizi stearic

și oleic (Figura 15). Compozițiile uleiului de nuci cu 10...20% acid stearic și 10...30% acid oleic au t_{top} necesară. Datele obținute pot fi utilizate pentru laborarea compoziției produselor tartinabile cu AGPNS. O astfel de abordare este nouă pentru compozițiile lipidice, deoarece în urma co-cristalizării AGS cu AGPNS rezultă o compoziție alimentară, în care componentele formează o fază lipidică solidă comună, mai stabilă datorită stării solide și ordonate, față de degradarea oxidativă, decât AGPNS în stare individuală.

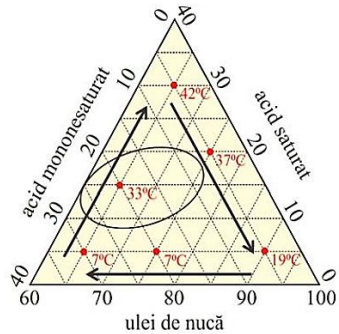


Fig.15. Diagrama compoziției ternare UN-HStearat-HOLEat

Dependența efectului procesului de viteza de răcire (și nu numai doar de faptul de răcire) denotă, că factorul entropic are un rol important. În cazul trigliceridelor cu rest-AGPNS se creează o situația aparent paradoxală: entropia joasă a rest-acidului provoacă dezordine (entropie înaltă) la nivel de fază lipidică. Rigiditatea, impusă de legăturile duble, este un obstacol pentru solidificarea grăsimilor nesaturate. Astfel, este termodinamic imposibil de a fabrica un produs tartinabil exclusiv din uleiuri bogate în AGPNS .

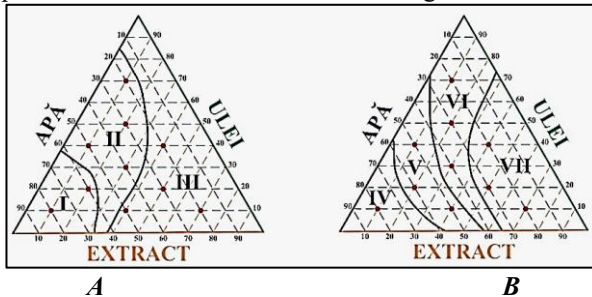


Fig.16. Diagramele de stare a sistemului ternar EFCVU – UN – APĂ

Alimente lipidice conțin și fază apoasă, care influențează stabilitatea lor (30*). Presupunând rolul stabilizator al extractului frunzelor de ceai verde în ulei (EFCVU), au fost formulate sisteme EFCVU-UN-Apă. Se formează emulsii (figura 16, A): I – directă U/A; II – triplă U/A/U – cel mai instabil tip; III – inversă A/U. Emulsia A/U este după structură apropiată de unt și de spread, ce prezintă interes practic. Totodată, a fost stabilită o corelație între compoziția fazică și stabilitatea cinetică, evidențiindu-se zonele IV, V, VI și VII (figura 16, B): IV – emulsii foarte puțin stabile ($\tau_{1/2} < 1$ min.); V – puțin stabile ($\tau_{1/2} = 2...4$ min.); VI – relativ stabile ($\tau_{1/2} = 4...7$ min.); VII – emulsii destul de stabile ($\tau_{1/2} > 7$ min.). Din Fig.16, compozițiile stabile sunt: apă - 0...30%;

uleiul de nucă - 0...50%, EFCVU - 30...100% („mult”). EFCVU favorizează stabilitatea emulsiilor U/A, conținând compuși tensioactivi.

Principiile fizico-chimice, care stau la baza stabilității structurale a spread-urilor și margarinelor, se deosebesc. Margarinele se obțin prin transformarea AGNS în AGS, și prin izomerizarea AGNS din *cis*- în *trans*- . Moleculile *trans*-, mai ordonate în comparație cu *cis*-, se cristalizează la temperaturi mai mici. Stabilitatea spread-ului este asigurată de fenomenele la interfață și în interiorul fazelor „U” și „A”, care imită mecanismele naturale de stabilizare.

Combinatorica stabilității spread-ului. În spread-uri, faza lipidică conține cristale de 0,01...2,00 μm și faza amorfă. Un astfel de sistem este puțin stabil la fluctuații de temperatura. Fazele apoasă, A, și gazoasă, G, formează bule și picături de 20...30 μm (26), afectând proprietățile reologice, fizico-chimice și senzoriale ale spread-ului și proprietățile funcționale ale CBA (27). Spread-ul cu ulei de nucă a fost obținut conform (46*), în prezența coloranților și lecitinei. Fazele lipidică (U), apoasă (A) și de aer („gaz”, G), contactează între ele în toate combinațiile posibile (28). Pentru clarificarea structurii și caracterizarea stabilității CBA în spread, a fost utilizată combinatorica (29). A fost postulat, că toate fazele, care alcătuiesc spread-ul, sunt formate din corpuri geometrice identice după forma și volum. Ținând cont de principiul energiei minime, reprezentarea hexagonală în spațiul 2D este mai corectă (figura 17).

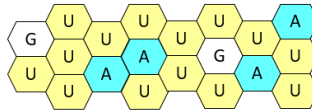


Fig. 17. Modelul combinatoric al emulsiei trifazice U/A/G, 7v : 2v : 1v

Φ_U , Φ_A și Φ_G sunt fracțiile (v) a uleiului, apei, și de aer în spread :

$$\Phi_U + \Phi_A + \Phi_G = 1 \quad (3.9)$$

Conținutul de lipide se reglementează prin fracție de masă, Ω_U , %, iar densitatea uleiului este de circa 0,925 g·cm⁻³. Densitatea aerului practic este egală cu 0,00 g·cm⁻³, respectiv, volumul aerului înglobat **nu modifică** masa spread-ului, dar micșorează fracțiile de volum a uleiului și a apei:

$$\Phi_G = \Phi_G, \% / 100\% \quad (3.10)$$

$$\Phi_U = \{1 - \Phi_G\} \cdot \{\Omega_U / 0,925\} / \{\Omega_U / 0,925 + 100 - \Omega_U\} \quad (3.11)$$

$$\Phi_A = \{1 - \Phi_G\} \cdot \{100 - \Omega_U\} / \{\Omega_U / 0,925 + 100 - \Omega_U\} \quad (3.12)$$

Pentru un număr infinit de hexagoane, probabilitățile contactării laturilor hexagoanelor din fazele identice, X, și diferite, X și Y, vor fi egale, respectiv:

$$S_{XX} = \Phi_X \cdot \Phi_X \quad (3.13)$$

$$S_{XY} = \Phi_X \cdot \Phi_Y \quad (3.14)$$

Diferența constă în faptul, că compușii tensioactivi se vor concentra la hotarul fazelor **diferite**. Atunci fracția de masă a AAS la hotarul între faze:

$$\Omega(\text{AAS})_{X/Y} = S_{X/Y} / (S_{U/A} + S_{U/G} + S_{A/G}) \quad (3.15)$$

Tabelul 6. Interfețele în sistemul U/A/G în baza modelului combinatoric

$\Omega(U) : \Omega(A) : \Phi(G)$	$\Omega(AAS)_{U/A}$	$\Omega(AAS)_{U/G}$	$\Omega(AAS)_{A/G}$	AAS inutil
Spreduri cu compoziția reală				
72 m : 28 m : 1 v	0,951	0,036	0,013	5%
72 m : 28 m : 3 v	0,863	0,101	0,036	14%
82 m : 18 m : 1 v	0,933	0,056	0,011	7%
82 m : 18 m : 3 v	0,819	0,150	0,031	18%
Modelul combinatoric hexagonal				
76,4 m : 23,6 m : 10 v	0,609	0,304	0,087	39%
(7 v : 2 v : 1 v)	15 (0,652)	8 (0,348)	1 (0,043)	

Notă: datele, calculate de autor în baza Ecuțiilor (3.9)...(3.15).

Aerarea de 3% duce la utilizarea a 14...18% AAS pentru „stabilizarea” inutilă a bulelor de aer. Așadar, prolongarea funcționalității AGPNS în compoziții de tip spread poate fi asigurată de omogenitatea structurală și micșorarea fracției de aer. Modelul hexagonal permite estimarea mărimii pragului de percolare $\Phi_{U(PP)}$. La $P = 0,999$ a evenimentului, că nici un hexagon lipidic nu va rămâne înconjurat doar de apă și gaz, $\Phi_{U(PP)}$ constituie 68,4%, iar în spread faza lipidică (72/82%) este **continuă**. Modelul elaborat demonstrează, că formarea structurilor cu **două faze continue** și reciproc întrepătrunse este imposibilă.

3.4. Tehnologia de obținere a spread-ului cu acizii grași polinesaturați.

Utilizând procedeul brevetat (46*) (figura 18), au fost preparate mostrele cu conținut de 20...50% AGPNS din cantitatea totală de grăsimi din spread.

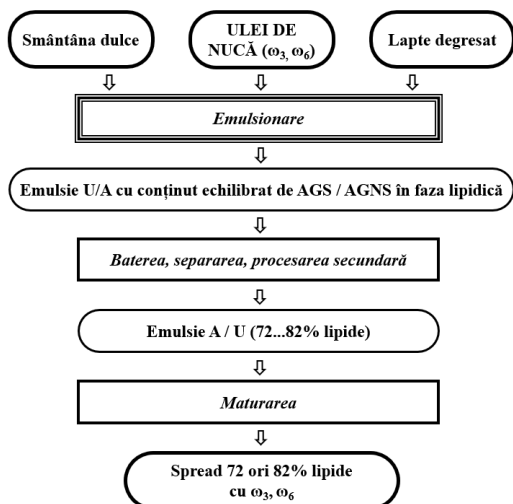


Fig.18. Schema tehnologică de producere a spread-ului cu CBA

Procedeeul de obținere a spread-ului îmbogățit în AGPNS, se bazează pe formarea și inversarea controlată a emulsiei, urmată de structurarea fazei lipidice. Smântâna dulce (30...35% grăsime), laptele degresat și uleiul de nucă, sunt aduse la temperaturi 40...55 °C, după pasteurizarea prealabilă (85...95°C, 15...30 s) și răcirea acestora la temperatura de emulsifiere. Uleiul de nucă este introdus la 35...45°C. Emulsifierea se realizează la 45...60°C la 1500...3000 rot·min⁻¹, urmată de omogenizare în două trepte (la 10...20 MPa și la 2...5 MPa), obținându-se o emulsie U/A. Prin răcire la 8...14 °C și batere mecanică (30...60 rot·min⁻¹, 10...20 min) are loc coalescența și separarea pahtei, conducând la concentrația lipidelor până la 72...82% și la inversarea emulsiei în A/U. Structurarea finală a produsului se realizează în echipamente cu răcire intensă și forfecare controlată de tip schimbător de căldură cu suprafață raclată, la 8...10 °C și 200...600 rot·min⁻¹, unde se induce cristalizarea fracției solide a grăsimilor. Maturarea la 4...8 °C, 12...24 ore, asigură tartinabilitate, stabilitate structurală și rezistență la separare. Rezultatul este un spread cu 72...82% lipide, structură stabilă de tip A/U, profil lipidic echilibrat AGS/AGPNS și aport funcțional de acizi grași ω_3 și ω_6 , care, în mod firesc, variază liniar în funcția de cantitatea AGPNS introduse (Tabelul 7). Totodată, dependența coeficientului de termostabilitate nu este liniară, încadrându-se în valorile cu calificativul „bun” (0,86...1,00) și „satisfăcător” (0,70...0,85), prevăzute pentru untul de vacă (30) .

Tabelul 7. Compoziția și termostabilitatea spread-ului (25)

Ulei de nucă	AGS	AGMNS	AGPNS	$\omega_6 : \omega_3$	T
20	55	28	17	14,3 : 1,7	0,93 ± 0,01
30	51	25	23	20,3 : 2,4	0,88 ± 0,01
40	47	23	30	26,4 : 3,2	0,88 ± 0,01
50	43	20	36	32,5 : 3,9	0,71 ± 0,02

Riscul mare pentru stabilitatea spread-ului prezintă nu AGPNS, dar **faza apoasă**, care constituie 18...28% din masa spread-ului (15*), ce corelează cu modelul combinatoric. Se confirmă rolul destabilizator al apei în produse alimentare, inclusiv în cele cu faza apoasă secundară. Se confirmă raționamentul prolongării activității fiziologice ale AGPNS prin încorporarea acestora în produsele tartinabile de tip spread.

Concluzii la Capitolul 3

1. Reducerea a_w este esențială pentru stabilizarea compușilor fenolici și a lipidelor atât în sisteme apoase, cât și în medii cu solvenți organici. Coloranții roșii (antocieni, betalaină, chinocalcone) sunt predispuși degradării în mediu apos. Antocienii se transformă în calcone termodinamic mai stabile, ceea ce constituie un argument pentru utilizarea calconelor ca alternative pigmentare.

2. Stabilitatea cartaminei roșii este redusă față de calconele galbene ($\tau_{1/2} = 8,3$ h la 20°C și $3,1$ h la 25°C). Totuși, față de antocieni, cartamină menține culoarea roșie într-un interval pH mai larg (1...6 vs. 2...4), oferind un avantaj practic relevant, dar rămâne necesară creșterea stabilității cinetice a cartaminei.
3. În emulsii polifazice U/A și A/U, apa intensifică oxidarea lipidelor bogate în AGPNS, facilitând permeabilitatea oxigenului și reducând stabilitatea lipidelor, ce confirmă și modelul combinatoric al sistemului Ulei/Apă/Aer. Prolongarea funcționalității AGPNS este posibilă doar în sisteme structurate, unde acizii ω_3/ω_6 co-structurizează cu AGS și AGMNS.
4. A fost elaborată schema tehnologică pentru producerea spread-ului cu profil echilibrat de AGPNS. Integrarea ω_3/ω_6 , în structura similară a untului, permite valorificarea surselor vegetale, creșterea stabilității CBA și obținerea unui produs tartinabil cu valoare funcțională ridicată.

4. PROLONGAREA FUNCȚIONALITĂȚII CBA ÎN SISTEME ȘI COMPOZIȚII CU POLIMERI FUNCȚIONALI

4.1. Caracteristica chimică și tehnologică a unor biopolimeri.

Se examinează unele aspecte ale stabilizării coloranților cu unele polizaharide și polioli: algi-nați, acid hialuronic, arabinoxilan, inulină, alcool polivinilic.

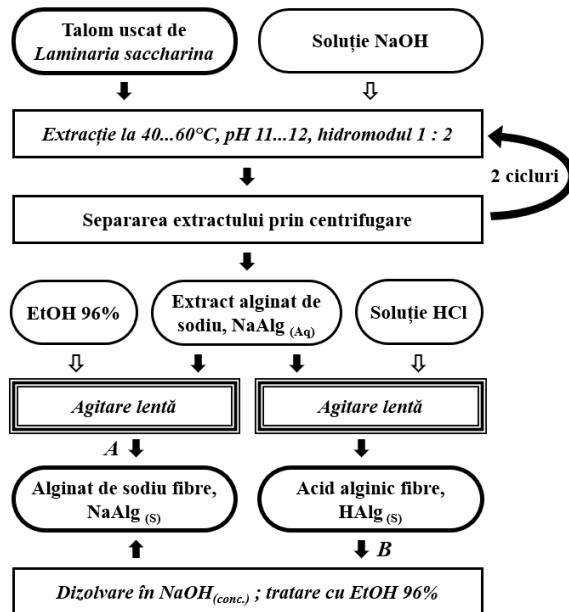


Fig.19. Obținerea alginatului de sodiu și acidului alginic

Tehnologie de separare și stabilizare a alginatului nativ. Procesarea algițiilor duce la scăderea de 2...5 ori a masei moleculare (31), și necesită un control riguros al pH, spre deosebire de metodele de separare a polizaharidelor neîncărcate (49*). De aceea a fost necesară elaborarea procedurii de separare a algițiilor în starea nativă, având masa molară maximă (47*). Esența tehnologiei (figura 19) constă în extracția talului cu soluție diluată NaOH, separarea fibrelor de alginat cu exces de alcool etilic. Extracție are loc la 40...60°C, la un pH de 11...12, hidromodulul constituie 1:2...1:3. Extractul se transformă în produs final prin metoda scurtă (figura 19, A) – tratarea cu exces triplu de EtOH. Varianta B include obținerea HAlg la tratare Alg⁻ cu HCl. Masa gumeoasă de HAlg se spală, se dizolvă la rece în NaOH, formând soluție concentrată de NaAlg. Ultimul se sedimentează cu EtOH. Avantajul variantei „B” constă în obținerea fibrelor. Randamentul algițiilor atinge 25 g / 100 g .

Tehnologie de separare și stabilizare a arabinoxilanului și AGPNS. Semințele de in, *Linum usitatissimum*, reprezintă un concentrat de CBA (21*, 27*). Problema tehnică constă în separarea componentelor cu polaritatea contrară din același lot de semințe (figura 20).

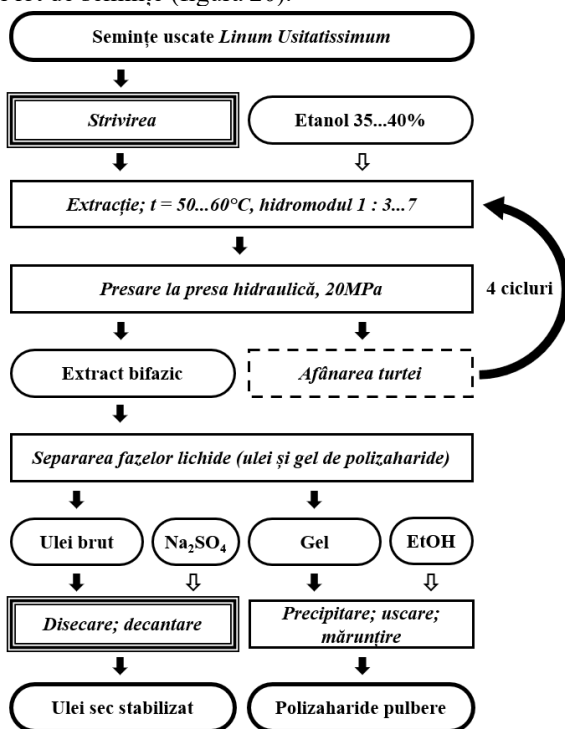


Fig.20. Obținerea uleiului și polizaharidelor din semințe de *Linum*

Procedul de obținere a arabinoxilanului în forma de fibre a fost brevetat (25*, 44*). Strivirea, spre deosebire de măcinarea fină, limitează distrugerea mecanică a structurilor mucilagiilor și reduce formarea emulsiilor stabile ulei/apă (33*). Prin strivire se menține separabilitatea fazelor și se diminuează contactul dintre AGPNS și apă, ceea ce contribuie la stabilizarea CBA. Extracția se efectuează cu etanol 35...40%, încălzit la 50...60°C, la hidromodulul 1 : 7, asigurând transferul de masă între matricea vegetală și faza hidroalcoolică, fără formarea unei emulsii stabile U/A. La repetarea ciclului hidromodul se micșorează până la 1 : 3. La ≈ 20 MPa se produce expulzarea simultană a fazelor lichide, reducând conținutul de lichid în turtă până la aproximativ 40...50%. Ciclul se repetă de patru ori. Amestec bifazic se separă în ulei și în polizaharide, se deshidratează și se sedimentează, respectiv.

4.2. Stabilizarea antocienilor și betaninei cu biopolimeri funcționali.

A fost realizat EFC³ (8) cu acid hialuronic deproteinizat (5), clorură de cianidină (32) și preparatele de betanină, purificate folosind cromatografia preparativă (28*, 39*). Au fost preparate sistemele „CyCl / HHur-APV-Inu”, CyCl 10 mg·L⁻¹. Spectre au fost înregistrate peste 24 și 72 de ore (figura 21).

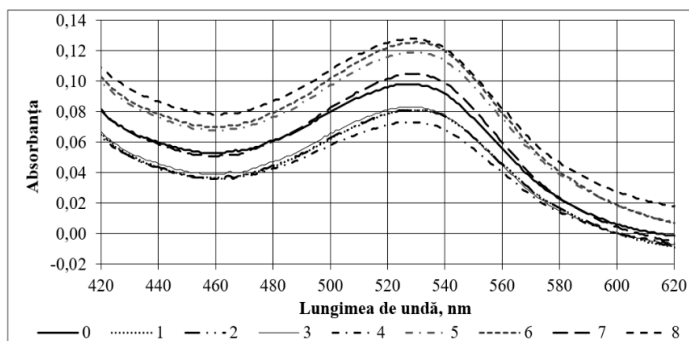


Fig.21. Spectrele CyCl (0) și compozițiilor CyCl / HHur-APV-In la 72h

A fost calculată ecuație de regresie pentru $A_{Cy,24}$ – valoarea absorbânței soluțiilor la 530 nm peste 24 ore de la pornirea experimentului cu cianidină:

$$A_{Cy,24,530} = 0.54X_0 - 0.03X_1 + 0.00X_2 - 0.01X_3 - 0.01X_{12} + 0.00X_{13} - 0.01X_{23} - 0.01X_{123}$$

Cel mai mare, după valoarea absolută, este coeficientul de influență b_1 pe lângă X_1 , iar valorile tuturor celorlalți coeficienți sunt mult mai mici, 0,00...0,01. Spectrele se divizează în 2 grupuri: unul cu spectrele mai reduse față de proba martor, care cuprinde probele 5...8, și altul cu spectrele mai intense, format din probele 1...4. Acest efect se confirmă și prin ecuația de regresie, care modelează densitatea optică în regiunea la 280nm, la banda II: $A_{Cy,24,280}$:

$$A_{Cy,24,280} = 0.83X_0 + 0.12X_1 - 0.01X_2 - 0.00X_3 - 0.02X_{12} + 0.00X_{13} - 0.01X_{23} - 0.02X_{123}$$

Ecuație denotă influența dominantă a factorului X_1 - concentrației HHur - asupra spectrului UV-Vis. Creșterea densității optice corespunde produșilor de

policondensare ale antocienilor. Factorii de influență directă, X_2 și X_3 , sunt mai mici, decât cei de interacțiune. După 2 zile se observă diminuarea absorbției de flaviliu la 500...550nm și creșterea absorbției produselor de transformare a antocienilor sub 300nm. Următoare regresie descrie absorbanta $A_{Cy,72,530}$:

$$A_{Cy,72,530} = 0.10X_0 - 0.02X_1 + 0.00X_2 - 0.00X_3 - 0.00X_{12} + 0.01X_{13} + 0.00X_{23} - 0.00X_{123}$$

S-a confirmat influența negativă a acidului hialuronic asupra stabilității clorurii de cianidină. A fost demonstrat, că inulina și APV, atât individual, cât și prin interacțiunea cu alți factori, nu influențează stabilitatea cianidinei.

Influența biopolimerilor asupra extractului de betanină. Extractul betaninei a fost preparat prin extracția sfelei roșii cu amestec etanol : apă (2 : 1), cromatografierea preparativă a extractului obținut, extracția benzii cu betanina de pe hârtie cu amestecul etanol : apă (2 : 1), distilarea în vid a etanolului (< 50°C, rotor, P < 0,01MPa), filtrarea concentratului prin cărbune activ, stabilizarea cu acizii citric și HCl până la pH = 2,50, apoi realizând EFC 2³ pentru sistemele-model „Bt / HHur-APV-In. Spectrele au fost înregistrate la 48 de ore, replica fiind A_{535nm}^{48h} , obținând ecuație de regresie:

$$A_{535nm}^{48h} = 0.99X_0 + 0.05X_1 + 0.03X_2 - 0.01X_3 + 0.03X_{12} + 0.00X_{13} - 0.00X_{23} - 0.00X_{123}$$

Ecuație arată influența stabilizatoare a APV (X_2). Se evidențiază și factorul de interacțiune a tandemului „acidul hialuronic – APV”, X_{12} . Factorii HHur, APV și HHur-APV stabilizează betanina. Pentru verificarea, au fost realizate experiențe de control cu concentrații crescătoare ale HHur, $\Delta C(HHur) = 0,004\%$, în care au fost adăugate CyCl și betanină.

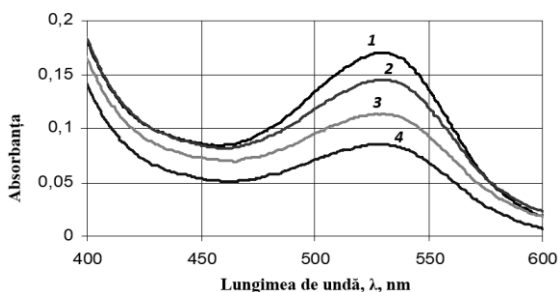


Fig.22. Influența HHur asupra CyCl: 0,004...0,016% HHur

Spectrele sistemelor-model au fost înregistrate peste 24 de ore (figura 22). Odată cu creșterea concentrației HHur, scade liniar absorbanta antocianului nedegradat la 530 nm. În condiții identice spectrele electronice ale soluțiilor de betanină nu demonstrează deosebiri esențiale timp de 2...3 săptămâni. Soluțiile cu $\omega(HHur) = 0,028...0,032\%$ își păstrează culoarea roșie la încălzire. Astfel, HHur destabilizează cianidină și stabilizează betanină. Stabilitatea betaninei este pozitiv influențată de APV (agent activ de suprafață), și de factorul de influența comună a HHur și a APV, având importanța aplicativă (37*).

4.3. Structura și proprietățile complexului cartamină-celuloză.

Este cunoscut efectul stabilizator al celulozei asupra cartaminei - „efectul Saito” (33), contrar stabilității joase a cartaminei, demonstrate pentru soluții apoase a ei (2*, 4*). Cartamină nu este bine solubilă în apă: ea se depune în soluție slab acidulată la concentrații $> 10^{-4}$ mol/L ($> 0,01$ %). La concentrațiile de 10^{-5} mol/L soluțiile de cartamină își păstrează stabilitatea agregativă, pierzând repede culoarea. Cartamină se extrage din petalele cu baze, formând extracte portocalii. Totodată, în mediu bazic structura tridimensională încordată a fibrelor de celuloză se transformă în una amorfă liniară relaxată (34). Interacțiunea între cartamină și celuloză a fost studiată prin utilizarea spectroscopiei IR în combinație cu analiza RGB și a activității apei (8*). Solubilitatea relativ joasă a cartaminei și formarea fazei solide în apă și în medii slab acide impun modificarea protocoalelor studiilor cromatografice HPLC. În cazul în care faza mobilă este bogată în apă, pe coloana HPLC tip C_{18} pot să se formeze incluziuni solide de cartamină, ceea ce duce la blocarea coloanei și eșuarea analizei. A fost stabilit că dacă faza mobilă conține 10...40% solvent organic și un acid puternic, formarea cartaminei solide și blocarea coloanei nu are loc. Metoda HPLC evidențiază două chinocalcone, denumite cartamină, Crt, și izocartamină, iCrt. Culoarea roșie se datorează cromoforului voluminos din 17 perechi de electroni conjugați, la care mai sunt atașate grupele de C-glucozil, a căror influența auxocromă nu a fost raportată în literatură analizată. În sursele examinate prin termenul „cartamină” se înțelege varianta, în care grupele calconice sunt situate în aceeași parte a zigzagului 6-1-2-16-2'-1'-6' (figura 23, A).

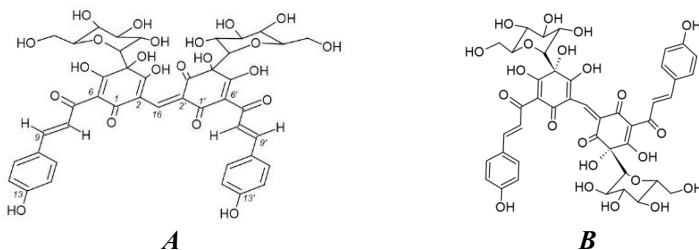


Fig.23. Structura chinocalconelor roșii: A – cartamină (conformație „carcasă de pui”); B – izocartamină (conformație „quadrocopter”)

Spectrele izomerilor sunt foarte similare, cu maximul de absorbție la 519 nm și la 521 nm, respectiv. O diferență atât de mică nu permite stabilirea definitivă a structurii cis- sau trans-, nici HPLC/PDA și HPLC/MS, nu pot deosebi aceste două structuri izomere în soluție apoasă. Totuși, molecule cu caracter predominant lipofil sunt reținute mai eficient pe coloanele C_{18} (35). Acesta este un argument pentru configurația cis- a chinocalconului de bază. Trecerea Crt în iCrt prin rotirea în jurul axei $C^2 - C^{16}$, este interzisă (19).

Stabilitatea complexului cartamină-celuloză. În mediul apos cartamina se transformă în produs galben neidentificat cu maximumul de absorbție la $\lambda_{max} = 404$ nm, corespunzător chinocalconei. Degradarea este marcată prin micșorarea densității optice la 519...520 nm. Brațul la 404 nm, vizibil în spectrele cartaminei parțial degradate, corespunde unui vârf pronunțat nou după cromatografierea (figura 24, B). Absorbția cu maximum la 404 nm este caracteristică inclusiv precartaminei, care conține două fragmente neconjugate de C-glucozilchinocalconă, separate prin două legături simple (7).

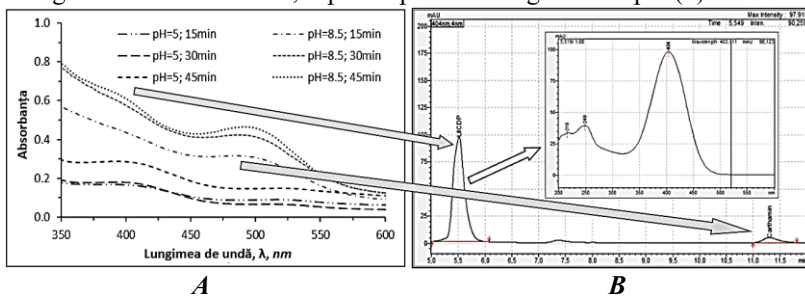


Fig.24. Degradarea cartaminei: A – semnalele cartaminei și a calconei galbene neidentificate; B – picul la 404 nm și spectrul UV-Vis/PDA al chinocalconei neidentificate

Deoarece cartamină este foarte puțin stabilă în soluții apoase, ea începe să se descompune în momentul extracției din faza celulozei. Degradarea cartaminei în soluții apoase are loc atât de rapid, încât devine practic imposibilă evaluarea directă a concentrației acesteia îndată după extracția din celuloză în mod direct, prin măsurarea absorbției la 520 nm. Spectrele UV-Vis clasice ale extractelor Crt din celuloză arată prezența Crt nedescompuse, dar și a derivaților, ce se manifestă la creșterea absorbției la lungimea de undă de 404 nm (figura 24, A). Maximum (ori brațul) de absorbție la lungimea de undă 404 nm, generat de apariția produsului de descompunere al cartaminei, este situat suficient de departe de maximum de absorbție al cartaminei.

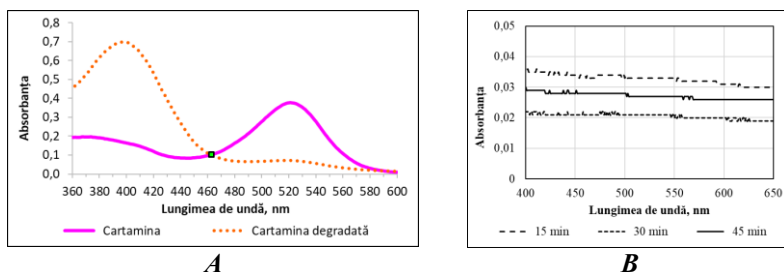


Fig.25. Analiza extractelor de cartamină din CCC: A - punctul izobestic; B - absorbanță provenită de difracție pe polimer

Punctul izobestic la 462 nm, permite calcularea cantității globale de Crt, care a fost extrasă din CCC. Extractele prezintă o adsorbție suplimentară în forma unui platou în tot diapazonul lungimilor de unde din domeniul vizibil, caracteristic spectrelor UV-Vis ale polimerilor (18*). Pentru a lua în considerație aportul microparticulelor de celuloză îmbibată, a fost măsurată valoarea absorbției la 600 nm (figura 25, B). Păstrarea culorii CCC la temperaturi de la 60°C până la 80°C oferă posibilitatea de utilizare practică a CCC în calitate de colorant alimentar. Această afirmație este valabilă pentru produsele lactate, care se pasteurizează la aceste temperaturi. Tabelul 8 demonstrează, că complexul cartamină-celuloză este stabil în condițiile determinate. Astfel, parametrul S_{CCC} este mai mare de 90%, când pH este cuprins în intervalul de 3,9...5,0 și la temperaturi de 50...60°C, dacă expunerea are loc timp de 30 de minute. Extracția Crt din faza de celuloză în soluție este bine exprimată chiar în condiții statice, fără agitare, la pH = 8,5: peste 50% de Crt se extrag din CCC, în 15 minute la temperatura de 50°C.

Tabelul 8. Stabilitatea CCC, S_{CCC} , % (ponderea Crt intacte)

Temperatura, °C	τ , min	pH = 3,9	pH = 5,0	pH = 8,5
50	15	96,1 ± 0,5	93,8 ± 0,8	59,6 ± 4,8
	30	94,6 ± 0,7	92,1 ± 1,0	47,6 ± 6,3
	45	94,0 ± 0,7	89,9 ± 1,2	43,3 ± 6,8
Temperatura, °C	τ , min	pH = 4,0	pH = 5,0	pH = 6,0
60	15	94,6 ± 0,7	91,8 ± 1,0	84,3 ± 1,9
	30	93,4 ± 0,8	90,8 ± 1,1	82,0 ± 2,1
	45	89,3 ± 1,3	79,0 ± 2,5	88,8 ± 1,3
70	15	93,8 ± 0,8	89,7 ± 1,3	77,0 ± 2,7
	30	92,7 ± 0,9	88,9 ± 1,3	-
	45	92,1 ± 1,0	87,8 ± 1,5	72,8 ± 3,2

Nota: pH modelat la temperatura (25 ± 2)°C

Pe parcursul tratării CCC cu soluții-model la pH de la 3,0 până la 6,0, culoarea fazei solide nu se schimbă, iar extractul devine galben; extracția cartaminei condiționează transformările ireversibile ale cromoforului, care au loc doar în faza apoasă, supunându-se următoarelor regresii:

$$E_{60^\circ\text{C}} = -3,51 + 0,06\tau + 1,15\text{pH}, \quad (4.1)$$

$$E_{70^\circ\text{C}} = -6,47 + 0,07\tau + 1,92\text{pH}, \quad (4.2)$$

Ecuțiile (4.1) și (4.2) sunt veritabile în domeniul pH = 3,9...6,0, care corespunde cu o gamă largă de alimente. La temperatura 60°C procentul de extracție al cartaminei din fază celulozei este mai mic de 5%, dacă timpul extracției nu depășește 27 min. La temperatura 70°C, 5% de Crt se extrag la pH = 5,4 în 15 min. Din Ecuțiile (4.1) și (4.2) urmează, că pentru utilizarea în tehnologia produselor alimentare a CCC, pH nu trebuie să depășească valoarea 5,0. Procesarea la 60°C trebuie să dureze până la 30 min., iar la 70°C - 15 min. Ipotetic, descompunerea Crt din CCC este reacție de ordinul I (figura 26).

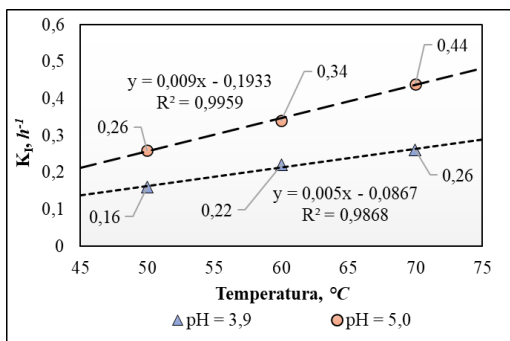


Fig.26. K_1 de descompunere a Crt *in nascenti* la 15 min. expunere

Valorile E_A de descompunere a cartaminei la pH = 3,9 și la pH = 5,0, au constituit 22,4 kJ și 24,2 kJ, respectiv. Este un argument important pentru că procesul de descompunere a cartaminei din CCC are loc la interfață celuloză-soluție, *in nascenti*, când cartamină deja nu face parte din CCC, dar se află în faza lichidă. Relația $K_{I,T(Aq)} / K_{I,T(CCC)}$ va caracteriza, de câte ori CCC este mai stabil decât cartamină liberă, aflată în faza apoasă (Tabelul 9).

Tabelul 9. Stabilitatea relativă (α) a Crt în faza CCC / în soluție

Temperatura, °C	50,0 ± 0,5	60,0 ± 0,5	70,0 ± 0,5
$K_{I,T(Aq)}$	19 ± 4	93 ± 16	417 ± 71
$K_{I,T(CCC)}$	0,26 ± 0,01	0,34 ± 0,02	0,44 ± 0,02
$\alpha = K_{I,T(Aq)} / K_{I,T(CCC)}$	73 ± 13	273 ± 47	(9,5 ± 1,7) · 10 ²

La creșterea temperaturii crește stabilitatea relativă a Crt în faza celulozei, α . Este încă un argument, precum că descompunerea Crt are loc în momentul extracției în faza apoasă. Este bine cunoscut, că apă determină stabilitatea și longevitatea întregului sistem. În contextul prezumabilei utilizări practice a cartaminei pentru colorarea alimentelor, prezintă interes analiza parametrilor cromatici în faza apoasă și în faza de CCC îmbibat, care corespunde cu starea sa în alimente. În funcție de pH, soluțiile apoase de cartamină se grupează în cel puțin patru nuanțe de culoare (Tabelul 10). Valoarea componentei verde („G”) scade semnificativ în intervalul pH ∈ (3; 6), odată cu creșterea ponderii componentei roșii („R”), și albastre („B”). Predominarea componentei „R” în profilul RGB ale soluțiilor de cartamină în domeniu indicat de pH corespunde cu maximul spectrelor de absorbție, situat la 470...520 nm. Probele CCC în stare îmbibată au fost obținute prin formarea suspensiilor complexului CCC (cântărit în stare uscată, 0,1g) în soluții-model cu pH respectiv, agitarea timp de 15 min., spălarea cu aceeași soluție și separarea CCC îmbibat. Cromoforul moleculei Crt în fazele apoasă și cea a celulozei se comportă diferit. La pH > 6, Crt în faza celulozei în stare îmbibată este purpurie.

Tabulul 10. Valorile RGB cartaminei și ale complexului CCC umed

pH	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Cartamină în soluții apoase										
<R>	232	233	229	234	241	240	232	230	228	224
<G>	176	165	167	161	143	133	130	137	147	176
	84	102	118	123	141	141	136	139	135	128
Complexul cartamină-celuloză, îmbibat										
<R>	144	97	86	82	89	136	132	123	135	128
<G>	90	41	20	19	21	14	6	8	7	11
	139	79	59	62	65	37	31	29	36	39

La același pH, Crt în apă are nuanțe oranj. La pH = 1,0...5,0, probele îmbibate ale CCC au o culoare magenta-bordeaux. Grupările de p-hidroxifenil, formal atașate la pozițiile 9 și 9' ale Crt, sunt analogii moleculei de para-crezol. De aceea, pentru Crt se așteaptă o corelație între pH, care corespunde cu transformările fenol-chinonice a p-crezolului, cât și cel experimental, care determină intervalul de tranziție a culorii (ITC) cartaminei. Pentru p-crezol, $pK_a = 10,2$ (36). pH_{ITC} pentru fragmentul p-crezolic al Crt va fi cuprins în intervalul pH = 9,2...11,2, în care se încadrează variația culorii soluțiilor de Crt din roz în oranj la pH ≈ 10 . În figura 27, legăturile C¹ – C¹⁶ și C^{1'} – C^{16'} din hidrocartamină acidă (HCA) și hidrocartamină bazică (HCB) sunt evidențiate prin linii punctate. Spre deosebire de formele anhidre de cartamină acidă (CA) și cartamină bazică (CB), atomul C¹⁶ în HCA și HCB se află în sp^3 , care permite rotația fragmentelor chalconice în jurul legăturilor respective. Folosind ca precedent efectul de blocare a antocienilor în faza cationitului (37), a fost emisă o ipoteză precum că în faza celulozei, rotația Crt este restricționată, în timp ce în faza apoasă rotație se desfășoară liber. În acest caz, echilibrele tautomerice vor oferi formelor de Crt culori diferite în apă și în celulozei, ce și se atestă în realitate.

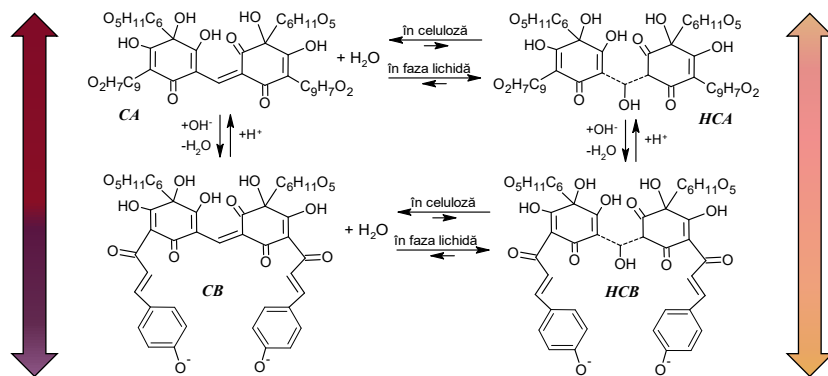


Fig.27. Virajele culorii cartaminei în celuloză și în apă: CA – cartamină acidă; HCA – Crt-H₂O acidă; CB – cartamină bazică; HCB – Crt-H₂O bazică

Cartamină anhidră poate să treacă în starea hidratată cu $M = 928 \text{ g/mol}$ (38). Acesta trecere, fiind însoțită de modificarea stării de hibridizare a atomului de carbon C^{16} din sp^2 în sp^3 , face posibilă rotație liberă a grupărilor chinocalconice. **Mecanismul de stabilizare a Crt în faza celulozei.** În spectrele FTIR a CCC (figura 28), se înregistrează benzile de intensitate slabă la frecvențe de 2340 și 2360 cm^{-1} , care nu se observă nici în spectrele celulozei, nici în spectrele pulberii de Crt. Apariția benzilor noi indică o interacțiune puternică între celuloză și cartamină. Aceasta reprezintă un indiciu instrumental independent, care, pe lângă parametrii cinetici se interpretează ca un argument în favoarea formării complexului, și nu a amestecului de cartamină cu celuloză.

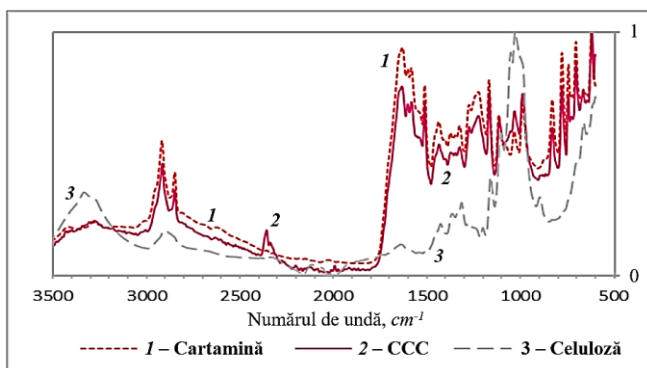


Fig.28. Spectrele FTIR-ATR normalizate

În spectrele FTIR au fost observate și alte efecte. Spectrul celulozei conține o bandă largă la frecvența 3330 cm^{-1} , atribuită legăturilor de hidrogen intermoleculare. Spectrul CCC în domeniul frecvențelor $3200\text{...}3500 \text{ cm}^{-1}$ practic este identic spectrului pulberii de Crt. Explicația acestei asemănări este fixarea moleculelor de cartamină în faza solidă, formată de macromolecule de celuloză, prin formarea legăturilor de hidrogen colorant-polimer. Ca urmare a acestei complexări, în spectrul FTIR al CCC se observă scăderea ponderii legăturilor de hidrogen, $-\text{OH} \cdots \text{HO}-$, între macromoleculele de celuloză. Conform unor date recente, banda legăturilor de hidrogen intermoleculare corespunde cu frecvența 3370 cm^{-1} (39). Astfel, conform datelor FTIR, adsorbția cartaminei pe celuloză, duce la reorientarea legăturilor de hidrogen intermoleculare ale celulozei pe cartamină. Rezultatele obținute atât prin analiza profilurilor RGB, cât și prin interpretarea spectrelor FTIR-ATR demonstrează, că moleculele de cartamină sunt fixate rigid pe celuloză. Modelul molecular al complexului este prezentat în figura 29. Ca rezultat al acestei fixări rigide, se presupune, că chiar în caz de hidratare, molecula de cartamină va pierde capacitatea de rotație internă liberă de a lungul legăturilor $C^1 - C^{16}$ și $C^{16} - C^{1'}$. Aceasta presupunere se

confirmă parțial prin numărul mai mic de nuanțe de culori a complexului cartamină-celuloză în comparație cu cartamină liberă, aflată în faza de soluție.

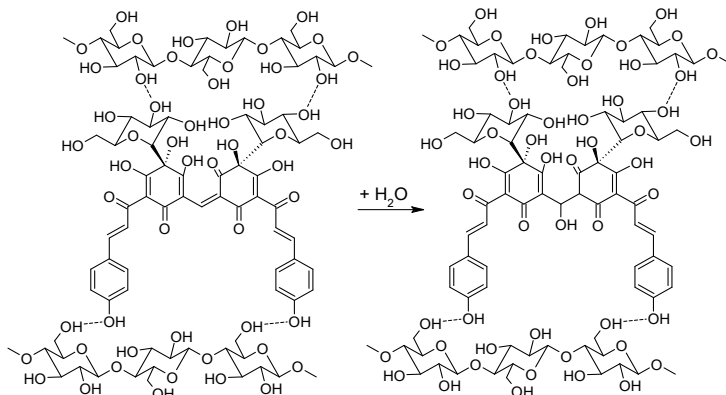


Fig.29. Blocarea rotirii hidrocortaminei la complexare cu celuloză

Blocarea rotațiilor în molecula de hidrocortamină explică dispariția semitonurilor. Stabilitatea valorilor RGB a complexului cartamină-celuloza în stare umedă în comparație cu soluție reală de cartamină corelează cu datele, raportate de alți cercetători. Se raportează că soluțiile de zahăr asigură o creștere măsurabilă a stabilității chinocalconilor din șofrănel (40). Efectul de stabilizare poate fi explicat prin concurența pentru moleculele de apă (41) (31*). Au fost măsurate valorile activității apei, a_w , a probelor de celuloză, Crt și CCC (8*): $a_w(\text{CCC}) = 0,53 \pm 0,01$; $a_w(\text{celuloză}) = 0,52 \pm 0,01$; $a_w(\text{Crt}) = 0,50 \pm 0,01$. Activitatea maximală a apei asupra presupusului CCC confirmă rearanjarea legăturilor de hidrogen (Cel) – OH ... HO – (Cel) și (Crt) – OH ... HO – (Crt) cu formarea legăturilor (Cel) – OH ... HO – (Crt).

Reducerea riscului de infectare cu patogeni impune necesitatea obținerii coloranților rezistenți la tratarea termică. În scopul determinării stabilității la încălzire a CCC uscat, probele cu Crt / CCC = 120 mg/g, cu masa 0,100 ± 0,001 g. au fost termostatate, $\Delta t = \pm 0,2^\circ\text{C}$, apoi extractate cu Na_2CO_3 1% și cromatografiate imediat. Prin analiza regresională a fost dedusă Ecuația (4.4):

$$i\text{Crt}\% = 1,9107 - 0,0023 t + 0,0054 \tau \quad \Delta\beta = 0,15 \quad (4.4)$$

în care: $i\text{Crt}\%$ - izocartamină, % ; t - temperatura, $^\circ\text{C}$; τ - timpul de expunere, min. Valorile coeficienților de regresie β din Ecuație (4.4) demonstrează, că conținutul $i\text{Crt}$ scade moderat odată cu creșterea temperaturii, dar crește la mărirea duratei de încălzire a CCC. Corelarea slabă Crt / $i\text{Crt}$ - durata încălzirii confirmă faptul, că în pulbere de CCC formarea intermediarului n-are loc.

4.4. Tehnologia de obținere, prolongarea funcționalității ACCG și Crt.

Obiectivul-cadru este asigurarea aplicabilității coloranților pentru alimentele industriale și în unitățile de alimentația publică. Obiective operaționale:

- ✓ diminuarea degradărilor acido-bazice, oxidative, și enzimatic;e;
- ✓ asigurarea colorării semifabricatelor și alimentelor cu acești coloranți;
- ✓ atingerea stabilității agregative și structurale a coloranților în alimente.

Tabelul 11. Parametrii sistemului de producere ACCG și CCC

Holonul	Parametrii programați input/output ai sistemului tehnologic
Petale de șofrănel	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Petalele „mature” (de culoare roșie); ✓ Conținut global de chinocalcone în petale: $25 \pm 5\%$ din SU; ✓ Umiditatea absolută a petalelor: $4 \pm 1\%$;
Linia tehnologică	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Asigură obținerea colorantului roșu (CCC) și colorantului galben (ACCG) din același lot de materie primă; ✓ Capacitatea liniei de 50 ± 10 kg de petale per ciclu de producție; trei cicluri de cca. două ore per schimb (opt ore); ✓ Plenitudinea de extracție-separare-ambalare: $85 \pm 5\%$;
Produsul finit (coloranții)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Colorant roz-magenta, CCC, pulbere insolubilă, conținut Crt de la 10% (roz)... 25% (magenta), ambalaje de 10 ± 1 grame; ✓ ACCG - pastă 30...35% SU sau pulbere 95...97% SU.

Folosind caietul de sarcini din Tabelul 11, a fost elaborată schema de producere ale coloranților, figura 30.

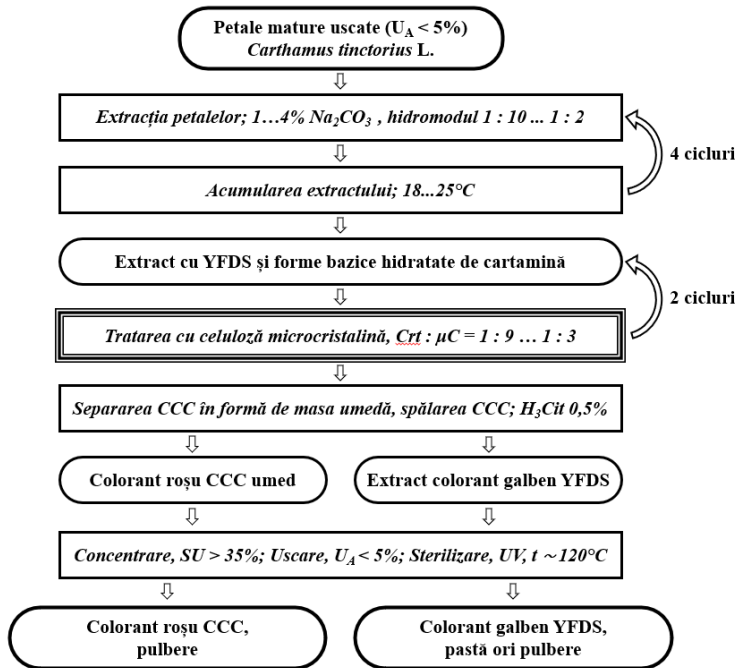


Fig.30. Schema tehnologică de producere a coloranților chinocalconici

Petalele mature uscate ($U_A < 5\%$) sunt supuse extracției alcaline cu 1...4% Na_2CO_3 , la hidromodul 1:10...1:2, în patru cicluri, cu acumularea extractului la 18...25°C, obținându-se un extract ce conține ACCG și forme bazice hidratate de cartamină. Extractul este tratat de două ori cu celuloză microcristalină (Crt : $\mu\text{C} = 1:9...1:3$), urmat de separarea complexului CCC sub formă de masă umedă și spălarea cu soluție de acid citric 0,5%, rezultând două fracții: colorant roșu CCC și extract de ACCG. Frațiile sunt concentrate (SU > 35%), uscate până la $U_A < 5\%$ și sterilizate (UV, 120°C), obținându-se CCC pulbere și ACCG sub formă de pastă sau pulbere. Raportul de masă Crt : μC în limitele 1 : 9 ... 1 : 3 duce la obținerea CCC cu conținut de cartamină de 10...25%. Fiind demonstrată instabilitatea cartaminei în starea dizolvată, prezența urmelor de Crt în ACCG destabilizează sistemul alimentar. Așadar, tratarea cu celuloză microcristalină este crucială atât pentru obținerea CCC, cât și pentru calitatea și prolongarea funcționalității ACCG (42*, 45*).

Puterea de colorare poate fi exprimată în cantitatea minimă de colorant, care formează culoarea necesară, și se măsoară în grame de colorant per un litru sau un kg de produs, $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ sau $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Cantitatea optimă de colorant se determină reieșind din absorbanta soluțiilor, colorate suficient, $A = 0,20...2,00$ la $l = 1$ cm. Soluțiile cu $A < 0,20$ au nuanțe neclare. La $A > 2,00$, culoarea devine nenaturală. Prognozarea cantității necesare de ACCG este posibilă prin utilizarea directă a legii Lambert-Beer. Percepția culorii sistemelor semiopace se formează în stratul de 0,05 cm. Extincția colorantului ACCG, calculată referitor la precartamină (PCrt), constituie $16500 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ la $\text{pH} = 5,00$. Masa programată a colorantului ACCG per 1 kilogram de produs:

$$m_{\text{ACCG}} = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \cdot M_{\text{PCrt}} = \frac{A \cdot 957 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0,05 \text{ cm} \cdot 16500 \text{ L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1,16 \cdot A \quad (4.5)$$

Din Ecuație (4.5), masa ACCG pentru $A \in (0,20; 2,00)$, se estimează de la 0,25 până la 3,0 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (figura 32). În baza extincției cartaminei, $3800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ și a părții de masă a Crt în compoziția CCC, 10...25%, concludem, că pentru colorarea cu roșu, masa CCC trebuie să fie cu circa 5...10 ori mai mare, decât în cazul ACCG, fiind de 4...16 $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ produs solid (figura 31).

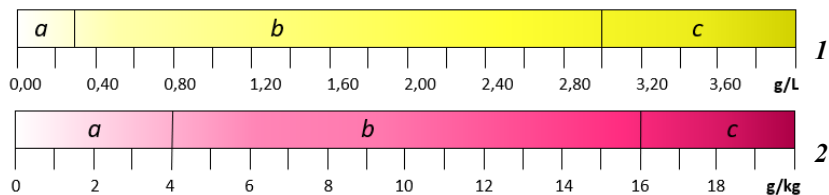


Fig.31. Scara-etalon pentru dozele coloranților ACCG (1) și CCC (2):
a – în produsul abia colorat; *b* – în produsul colorat optimal; *c* – în produsul supra colorat sau cu cantitățile iraționale ale coloranților

Formarea culorii sistemelor reale va depinde de textura alimentului, efecte de co-pigmentare, parametrii fizici ai tehnologiei de fabricare. În funcție de stabilitatea colorantului la factorii fizico-chimici, administrarea colorantului poate fi efectuată ori în procesul de formare a compoziției alimentului (preferențial), ori la etapa finală, nemijlocit înainte de ambalare a produsului. Mostrele de iaurt au fost fabricate prin metoda brevetată (4*, 41*), introducând ACCG la etapa finală de fabricare. Culorile mostrelor de iaurt au fost evaluate prin tehnica CIE-Lab, folosind ca reper iaurtul fără colorantul adăugat. Au fost determinate valorile coordonatelor L*, a*, b* (Tabelul 12).

Tabelul 12. Parametrii CIE-Lab a mostrelor de iaurt fără și cu ACCG

Denumirea	0%	0,1%	0,2%	0,3%	0,4%
Luminozitate, L*	75,1	75,3	74,8	74,4	74,6
Roșu-Verde, a*	-2,9	-4,2	-4,7	-5,2	-5,2
Galben-Cian, b*	9,1	13,3	15,5	18,0	18,4
Shift culoare, ΔE	---	4,4	6,7	9,2	9,6
SU, %	11,7 ± 0,1	11,8 ± 0,1	11,9 ± 0,2	12,0 ± 0,2	12,1 ± 0,2
Lipide, %	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
η, Pa·s	3,31 ± 0,17	3,90 ± 0,20	3,84 ± 0,19	3,93 ± 0,20	3,97 ± 0,18
IS, %	70,86 ± 0,71	66,31 ± 0,67	62,84 ± 0,63	60,78 ± 0,61	61,65 ± 0,62
Scoruri	4,8 ± 0,2	4,2 ± 0,4	4,4 ± 0,3	4,6 ± 0,2	4,9 ± 0,1

Din datele prezentate în Tabelul 12, rezultă, că conținutul rezonabil de ACCG este de 0,2...0,3%, respectiv, 2...3 g colorant per 1 kg iaurt. Depășirea acestei cantități nu duce la variații substanțiale ale parametrilor cromatici a*, b* și ΔE. La creșterea conținutului ACCG de la 0,3 la 0,4%, parametrul ΔE crește doar cu 0,4 unități, ce nu este priceput cu ochiul liber (42).

Datele obținute corelează bine cu modelul estimativ, obținut în baza extincțiilor, figura 31. Mostrele de iaurt cu conținut ACCG de 3 și 4 g/kg iaurt au fost monitorizate pe perioada de depozitare, măsurând parametrii cromatici (12*). Ca martor s-a utilizat iaurt tartrazina, E-102 (Tabelul 13).

Tabelul 13. Variația parametrilor CIELab ale iaurturilor cu coloranți

Colorant	0,3% ACCG		0,4% ACCG		0,1% Tartrazină	
	0	28	0	28	0	28
Luminozitatea, L*	74,4	74,6	74,6	74,0	75,2	75,5
Roșu-Verde, a*	-5,2	-5,1	-5,2	-5,3	-5,8	-5,9
Galben-Cian, b*	18,0	18,0	18,4	18,9	18,3	18,6

Tabelul 13 reflectă stabilitatea cromatică a iaurtului cu colorantul ACCG ca un sistem alimentar integral. Culoarea iaurtului este practic constantă în toată perioadă a monitorizării. La centrifugare, iaurtul se stratifică în trei faze: proteică, apoasă și lipidică. Faza colorată apoasă se filtrează prin PTFE 0,45 μm. Pe figura 32 sunt vizualizați chinocalconi după 7 zile de depozitare înregistrați la λ = 404 nm, medie pentru calconi (26*).

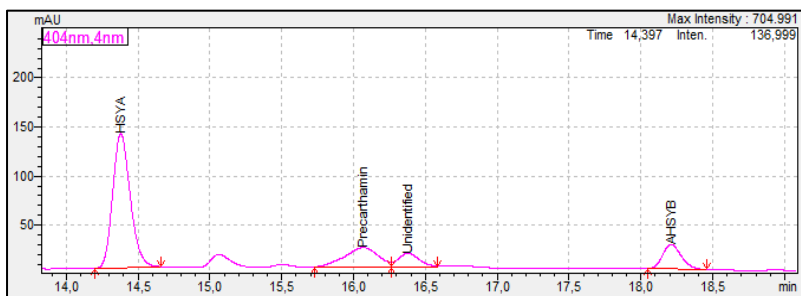


Fig.32. Chinocalconi identificați în iaurt cu ACCG după 7 zile

Datele, obținute prin prelucrarea valorilor ariilor picurilor calconilor (hidroxisafflor galben A, HSYA, anhidrosafflor galben B, AHSYB, precartamină, PCrt), demonstrează un raport constant al calconelor de-a lungul perioadei de depozitare, mg/100g iaurt: HSYA (248 ± 9); PCrt (72 ± 3); Neidentificat (32 ± 2); AHSYB (48 ± 2).

Parametrul cromatic ΔE , caracterizează lungimea (dar nu și direcția) vectorului de schimbare a culorii, și în caz de degradare chimică ar putea indica schimbările vizibile ale parametrilor cromatici, în special luminozității. Însă ΔE în decurs de 4 săptămâni nu depășește 0,8 unități. Astfel, ACCG nu decolorează și-și asigură funcția – culoarea produsului pe toată perioada de depozitare, fiind un substituent natural excelent al tartrazinei.

Concluzii la Capitolul 4

1. Au fost elaborate tehnologii de obținere a biopolimerilor cu masă moleculară înaltă. Arabinoxilanul se extrage din același lot de semințe de Linum din care se obține ulei bogat în acizi grași polinesaturați.
2. A fost demonstrat că biopolimerii prelungesc funcționalitatea CBA., Inulina, HHur, alginatii și APV acționează ca factori de protecție sau destabilizare, în funcție de structura colorantului și natura biopolimerului.
3. Acidul hialuronic destabilizează antocienii, accelerând degradarea lor în soluții apoase. Betanina, în schimb, este stabilizată de HHur și APV la HHur > 0,03%, indicând potențial pentru aplicații sinergice.
4. Cartamina (chinocalconă din sofrănel), instabilă în apă, formează cu celuloza un complex comestibil stabil (CCC). Complexarea protejează pigmentul de temperatură și pH; stabilitatea este maximă la pH 3,9–5,0 și $T < 60^\circ\text{C}$, permițând utilizarea în produse acido-lactice.
5. Studiile UV-Vis, FTIR, CIE-Lab și RGB confirmă diferențe semnificative între comportamentul coloranților în soluții apoase și în matrici polimerice, evidențiind rolul biopolimerilor în stabilizarea lor. Pe această bază au fost elaborate tehnologii de obținere a coloranților ACCG și CCC pentru aplicații alimentare acide ($\text{pH} < 5$), inclusiv iaurturi cu fructe.

5. PROLONGAREA FUNCȚIONALITĂȚII COMPUȘILOR BIOLOGIC ACTIVI PRIN MICROÎNCAPSULARE

Microcapsule comestibile sunt sisteme, organizarea structurală complexă și funcțională a cărora este asigurată de biopolimeri, inclusiv de proteine, care dau compoziții cu polimerii din alte clase. Sistemele proteină-polizaharidă prezintă interes ca elemente structurale pentru microîncapsulare (1*, 13*).

5.1. Modelarea mecanismului adsorbției gelatinei pe interfața U / A.

Proprietățile hidrofile/fobe ale proteinelor influențează autoasamblarea biomoleculilor (43). Compoziția gelatinei în proline este diferită vis-a-vis de alte proteine. În miofibrile predomină prolina hidrofobă (1,3...5,7 %), iar hidroxiprolinile lipsesc. Dimpotrivă, gelatina conține cca. 15 % hidroxiprolină (2). Prezintă interes procesele fizico-chimice, care conduc la fixarea macromoleculilor de gelatină la interfața picăturilor de ulei în emulsii U/A - precursorii microcapsulelor. A fost propus modelul, care estimează hidrofobicitatea sumară, $HPHob_{\Sigma}$, exprimând afinitatea proteinei pentru ulei.

- Pentru aminoacizi, în afară de prolină și hidroxiprolin izomere:

$$M(R) = M(AAR) - M(NH_2 - \dot{C}H - COOH) = M(AAR) - 74 \quad (5.1)$$

- Numai pentru prolină și hidroxiprolin izomere:

$$M(R) = M(AAR) - M(\dot{N}H - \dot{C}H - COOH) = M(AAR) - 73 \quad (5.2)$$

$$\omega(R) = \frac{M(R) \cdot \omega(AAR)}{M(AAR-Aq)} \quad (5.3)$$

$$HPHob_{\Sigma} = \sum \omega(R)_{HPHob} \quad (5.4)$$

în care: $M(R)$ – masa molară a radicalului lateral; $M(AAR)$ – masa molară a aminoacidului; $M(AAR-Aq)$ – masa molară a restului de aminoacid, din compoziția polipeptidului sau proteinei; $\omega(R)$ – fracția de masă a radicalului lateral în polipeptida/proteina; $\omega(R)_{HFob}$ – fracția de masă a radicalilor laterali hidrofobi; $\omega(AAR)$ – fracția de masă a aminoacidului în proteină; $HPHob_{\Sigma}$ – hidrofobicitatea sumară; $HPhil_{\Sigma}$, hidrofilitatea sumară (Tabelul 14).

Tabelul 14.1. Compoziția gelatinei în grupări laterale hidrofile

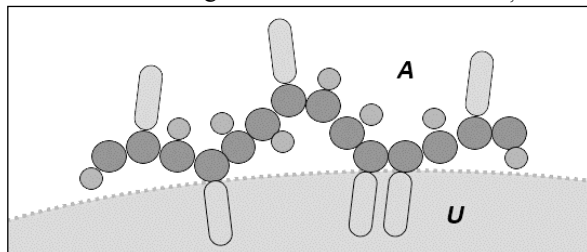
Acid Hidrofil	Cod	ω_{AAR}	M_{AAR}	M_{AAR-Aq}	$M(R)$	$\omega(R)$
Arginină	Arg, R	10,0	174	156	100	6,4
A. asparagic	Asp, D	6,7	133	115	59	3,4
Hidroxilizină	Hyl, hK	1,3	162	144	88	0,8
Hidroxiprolină	Hyp, hP	14,7	131	113	58*	7,5
Histidină	His, H	0,7	155	137	81	0,4
Acid glutamic	Glu, E	11,8	147	129	73	6,7
Lizină	Lys, K	4,0	146	128	72	2,3
Serină	Ser, S	3,1	105	87	31	1,1
Tirozină	Tyr, Y	0,4	181	163	107	0,3
Treonină	Thr, T	2,2	119	101	45	1,0
Acizilor hidrofile:		54				<i>HPhil</i>_Σ 29,9

Tabelul 14.2. Compoziția gelatinei în grupări laterale hidrofobe

Acid hidrofob	Cod	ω_{AAR}	M_{AAR}	M_{AAR-Aq}	$M(R)$	$\omega(R)$
Alanină	Ala, A	9,0	89	71	15	1,9
Valină	Val, V	2,5	117	99	43	1,1
Glicină	Gly, G	26,0	75	57	1	0,5
Izoleucină	Ile, I	1,0	131	113	57	0,5
Leucină	Leu, L	5,3	131	113	57	2,7
Metionină	Met, M	0,6	149	131	75	0,3
Prolină	Pro, P	0,0	115	97	42	0,0
Triptofan	Trp, W	0,0	204	186	130	0,0
Fenilalanină	Phe, F	2,5	165	147	91	1,5
Cisteină	Cys, C	0,0	121	103	47	0,0
Acizilor hidrofobi:		46			H-Phob$_{\Sigma}$, %:	8,5
Total acizi:		100	Ponderea grupelor laterale, %:		38,4	

Notă: Datele din coloanele 4...7 sunt calculate de autor, Ecuațiile (5.1)...(5.4).

Hidrofobicitatea gelatinei, 46%, calculată ca suma simplă ai aminoacizilor, este cu mult mai mică în cadrul modelul propus, când se iau în cont ponderile radicalilor laterali hidrofobi: $H-Phob_{\Sigma} = 8,5\%$. Absența prolinei hidrofobe și prezența hidroxiprolinelor hidrofili, reduce dublu hidrofobicitatea gelatinei în comparație cu alte proteine. Aranjarea structurală a moleculelor proteice în ghemuri este tipică numai în vecinătatea punctului izoelectric, IEP. Măsurările potențialului electrocinetic ζ și diagrama sistemului GelAlg la concentrații mici de alginat demonstrează, că IEP nu este potrivit pentru formarea pereților stabili ai microcapsulelor (9*). Construirea MC are loc la IEP - $pH \approx 1,0...1,5$, când gelatină reprezintă un zwitter-ion predominant pozitiv, notat $Gel^{+>}$. Macromolecula nu-și pierde flexibilitatea, nefiind transformată într-un polication sau polianion (44), iar acumularea gelatinei la interfața U/A de fapt nu reprezintă coacervare. Formarea unui strat de gelatină pe suprafața fazei lipidice va fi determinată de adsorbția radicalilor laterali lipofili (figura 33), și este posibilă când moleculele gelatinei se află în conformații non-rigide.



- gruparea $-NH - \dot{C}H - COO -$ sau $-\dot{N} - \dot{C}H - COO -$ la prolină ;
- gruparea laterală hidrofilă ; ○ gruparea laterală hidrofobă

Fig.33. Adsorbția macromoleculii de gelatină pe picătură de ulei

Din numărul mic de grupări hidrofobe, care formează doar cca 8,5% din masa totală a gelatinei, nu toate participă la actul de adsorbție, iar la interfața U/A se formează în realitate nu coacervatul, dar un strat fin, care poate fi numit „peretele microcapsulei” doar cu o mare rezervă, și care necesită a fi întărit.

5.2. Elaborarea și interpretarea diagramei de stare a GelAlg.

Au fost create sisteme, în care concentrația gelatinei este de 1...3%, iar raportul m_{Gel}/m_{Alg} variază de la 1 până la 90 (9*). . Au fost prestabilitți factori, măsurări parametrii electroforetici ai acestor sisteme, și calculate potențiale electrocinetice în cazul formării solurilor. Rezultatele calculelor cu ajutorul Ecuaițiilor (2.1) și (5.6), sunt prezentate în Tabelul 15.

Tabelul 15. Tipuri de coloizi și ζ -potențiale în sistemul Gelatină-Alginat

m_{Gel}/m_{Alg}	1.1	2.5	4.3	6.7	10	15	23	40	90	
$\log_{10}(m_{Gel}/m_{Alg})$	0.04	0.40	0.63	0.83	1.00	1.18	1.37	1.60	1.95	
n_{Gel} / n_{Alg}	8	18	30	47	70	105	162	281	632	
$M_{GelAlg} \cdot 10^{-6}, D$	0.75	1.25	1.89	2.75	3.93	5.71	8.57	14.6	32.5	
pH	Tip coloid; sol dacă ζ, mV, este indicat. $\Delta\zeta = \pm 3.0$ mV									
4.5	soluție vâscoasă						-41	-32.0	+14.5	
4.0	-34	-40	-23	suspensie de floccule			+17	gel		
3.5	-38	-35	-26	-20	+9	+12	+17	+29	gel	

La pH mic, electroforeza în mod firesc, este perturbată de electroliză. De aceea, a fost găsită o modalitate de a evalua semnul sarcinilor electrice ai compleșilor în mod vizual (figura 34).

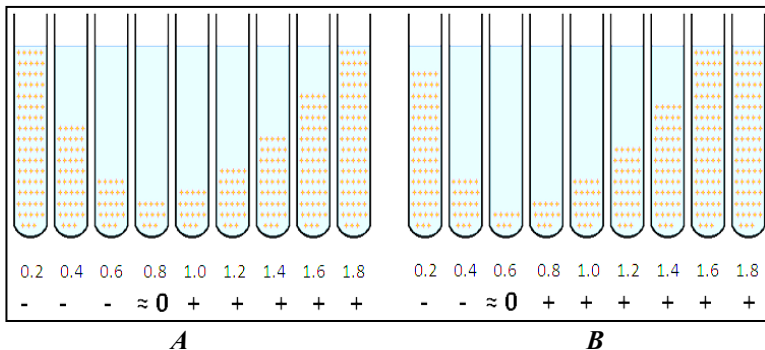


Fig.34. Echilibrul de sedimentare ale sistemelor GelAlg, $\log_{10}(m_{Gel}/m_{Alg})$, semnul sarcinii flocculelor: A – la pH = 3,0 ; B – la pH = 2,5

În coloizii GelAlg, obținuți la pH = 3,0 și la pH = 2,5, se stabilește un echilibru, persistent timp de 3...5 zile. Semnul fazei solide se apreciază din aspectul seriei în întregime (figura 34). Astfel, combinând electroforeza cu controlul vizual al stării coloizilor la pH mic, au fost determinate condițiile de formare a complexelor neutre GelAlg⁰ la deferite pH (Tabelul 16).

Tabelul 16. Parametrii complexului neutru GelAlg⁰ la diferite pH

pH	4.5	4.0	3.5	3.0	2.5
$\log_{10}(m_{\text{Gel}}/m_{\text{Alg}})$	1.7	1.1	0.9	0.80	0.60
$m_{\text{Gel}}/m_{\text{Alg}}$	50.1	12.6	7.9	6.3	4.0
$n_{\text{Gel}} / n_{\text{Alg}}$	352	89	56	44	28
$M_{\text{GelAlg}}^0 \cdot 10^{-6}, D$	18.2	4.86	3.18	2.61	1.79

Punctul de neutralitate se deplasează către valori mai mici ale raportului $m_{\text{Gel}}/m_{\text{Alg}}$, când pH scade. Totodată, la valorile pH apropiate de IEP o cantitate foarte mică de săruri poliuronice provoacă formarea fazei solide GelAlg. Diagrama de fază a sistemului gelatină-poliuronat, construită în coordonatele „Raport Gelatina/Poliuronat = f (pH)” (figura 35), reprezintă conceptualizarea legităților din Tabelul 15 și Tabelul 16. Diagrama prezintă un mare interes practic pentru controlul proceselor de interacțiune între gelatină și sărurile acizilor poliuronici sau alți polianioni, care se utilizează în tehnici de microîncapsulare. În diagrama se evidențiază cel puțin 6 domenii, I...VI. **Domeniul I** corespunde respingerii reciproce ale anionilor Gel^- și Alg^- . Cea mai mare parte a Domeniului I este situată la $\text{pH} > 5$, deasupra IEP al gelatinei. La raportul $m_{\text{Gel}}/m_{\text{Alg}} \approx 1$, hotarul acestui domeniu coboară spre valori mai mici de pH (4,50...4,00), datorită excesului alginatului și formării complexelor cu sarcină negativă. **Domeniul II** corespunde formării particulelor cu sarcină negativă, GelAlg^- (ori GelHU^-). Acizii uronici alimentari, alginic și hialuronic au formă anionică la $\text{pH} > 3,5$, și compensează sarcinile pozitive a zwitter-ionilor de gelatină. **Domeniul III** este asemănător cu **II**: Exces de gelatină $\text{Gel}^{+>}$, determină sarcina pozitivă globală a coloizilor în formă de floccule și soluri Gel^+Alg , care se sedimentează lent.

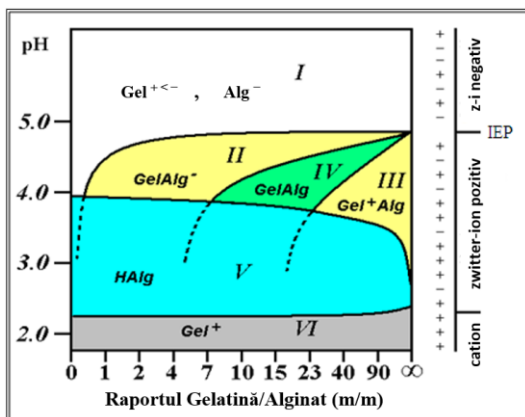



Fig.35. Diagrama de stare a sistemului GelAlg în coordonatele „tipul complexului = f (raport Gel/Alg, pH)”

Domeniul IV se caracterizează prin formarea flocculelor GelAlg⁰, care se depun rapid. Sarcina complecșilor GelAlg tinde spre zero în condițiile în care raportul $m_{\text{Gel}} / m_{\text{Alg}}$ crește și pH se apropie de IEP. Formarea GelAlg⁰ este contraindicată pentru pereții MC. **Domeniul V.** La pH < 4, soluțiile de gelatină capătă o transparență, inerentă soluțiilor reale, din cauza întinderii moleculelor în urma repulsiei intramoleculare. La pH < 3,5 poliuronași se precipită în forma acizilor respectivi, $pK_{\text{acid}} \approx 3,5$ (45). **Domeniul VI** corespunde valorilor pH < 2, cu HAlg ori HHUr solide, gelatină reprezentând policationul Gel⁺. În Domeniul VI, formarea GelAlg⁺ sau GelHUr⁺ este imposibilă.

5.3. Tehnologia microîncapsulării și controlul stabilității microcapsulelor. Emulsia U/A cu caracteristicile necesare pentru inițierea formării microcapsulelor se formează prin amestecarea fazei uleioase, supuse microîncapsulării, cu soluții de gelatină de 3...4%, pH căreia este de 2,5...4,0 (48*). Acest interval poate fi extins până la pH = 1,5...5,0 pentru microcapsulele cu pereții GelHur. Acidul citric contribuie la consolidarea straturilor proteice la suprafața picăturilor de ulei, generând până la șapte legături de hidrogen (46). Formarea emulsiei necesită respectarea temperaturilor de 50...60°C, mai rar 60...80°C, $\Delta\tau = \pm 2,0^\circ\text{C}$, din cauza sensibilității proceselor interfaciale și a instabilității CBA la încălzire. După formarea emulsiei urmează răcirea ei lentă până la 15...20°C (Tabelul 17).

Tabelul 17. Interacțiunea factorilor în procesul microîncapsulării

	Regim „V-t-τ”	Replica sistemului studiat
	Viteză joasă de agitare (25...75 rot·min ⁻¹) în toate etapele și la toate regimuri termice	Formarea emulsiei instabile cu picături mari de ulei (50...100 μm), scăderea randamentului
	Viteză înaltă (300...450 rot·min ⁻¹) de agitare la toate etapele microîncapsulării	Formarea solzilor de gelatină în stare liberă care nu participă la formarea pereților MC
	Scăderea lentă a vitezei de agitare urmată de micșorarea bruscă a temperaturii	Distrugearea MC prin formarea a trei faze aparte: ulei, apă și solzi de gelatină
	Scăderea lentă a temperaturii, concomitent cu scăderea treptată a vitezei de agitare	Formarea „proto-MC” stabile, lipsa fazelor separate de ulei și de gelatină

Viteza agitării influențează neunivoc în diferite etape ale procesului de microîncapsulare și necesită de a fi monitorizată. A fost observat, că scăderea bruscă a vitezei de rotație poate să provoace coalescența fazelor și eșuarea microîncapsulării. Rezultate bune au fost obținute, când viteza de agitare scădea lent de la 300...450 rot·min⁻¹ până la 25...75 rot·min⁻¹, concomitent cu răcirea lentă a amestecului de reacție de la 60...90°C până la 15...20°C (Tabelul 19). Eficiența microîncapsulării crește cu scăderea entropiei.

Formarea pereților microcapsulelor. Consolidarea pereților MC se studiază cu SSF-MC-CEP (figura 2), obținând profilul electrochimic, figura 36 (16*).

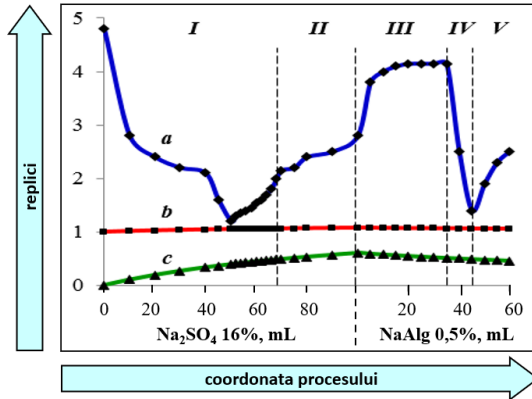


Fig.36. Interacțiuni Gelatin-Na₂SO₄-Alginat. Replici: a – rezistența, kΩ; b – densitatea, g/mL; c – C_M Na₂SO₄, mol·L⁻¹; Etape: I – deshidratarea gelatinei; II – depunerea Gel²⁺ pe suprafața picăturilor; III – formarea complexului GelAlg⁺; IV – formarea GelAlg⁰; V – formarea GelAlg⁻

Formarea fazei condensate, corespunzătoare formării pereților microcapsulelor, are loc prin expulzarea excesului de apă din gelatină prin deshidratare cu sulfat de sodiu, concentrația căruia, conform datelor SSF-MC-CEP, constituie 6...7%. Interacțiunile sulfatului de sodiu cu apă pot să provoace sinereza gelului, care formează peretele MC. A fost studiată influența Na₂SO₄ asupra dinamicii consolidării membranelor MC (38*). Starea maximal trainică a peretelui corespunde concentrațiilor Na₂SO₄, cuprinse în intervalul 5,4...6,4%. Aceste date se încadrează, în sensul direct, în intervalul, determinat prin utilizarea SSF-MC-CEP. După stabilirea echilibrului dintre peretele microcapsulei și supernatantul, desicantul va fi repartizat între aceste două faze. Na₂SO₄ contribuie la autocompresia gelului. Asigurarea comestibilității microcapsulelor presupune îndepărtarea excesului de desicant. Dializa și electrodializa prin peliculă de celuloză sunt eficiente pentru îndepărtarea excesului de desicant din supernatantul cu microcapsule. Electrodeializa se efectuează cu monitorizarea conductivității, evitând îndepărtarea completă a Na₂SO₄ din pereții MC. Substituția supernatantului cu un mediu, în care desicantul lipsește, va provoca difuzia (extracția) acestuia, ce va duce la destabilizarea și lezarea peretelui MC. De aceea, depășirea timpului de electrodeializa conduce la destabilizarea pereților și eliberarea conținutului. Studiile sistemului gelatina-guma arabică confirmă, că calificative „gros” și „trainic” nu sunt sinonime pentru pereții microcapsulelor. Studiul sistemului Gelatina - Gumă arabică (GA) a arătat, că eficiența (randamentul)

microîncapsulării practic nu depinde de fracția masică globală a peretelui, crescând la creșterea raportului Gelatina/Gumă arabică (47). Stabilitatea peretelui este influențată puternic și de factorul de densitate. Biopolimerii adsorbiți reduc aproape de două ori tensiunea superficială pe interfața U/A (48). Se consideră, că picătura de ulei este capabilă să mențină la suprafață doar un strat subțire, practic monomolecular de biopolimer (49). Densitățile lipidelor, proteinelor și carbohidraților, se raportează ca 0,9 : 2 : 1,5, ce reprezintă un factor de destabilizare. Stratul gros de biopolimer este smuls de pe suprafața picăturilor prin stratificare gravitațională, provocând distrugerea MC.

Schema tehnologică a microîncapsulării lipidelor cu CBA. Schema de obținere a MC cu conținut lipidic (48*) este prezentată în figura 37.

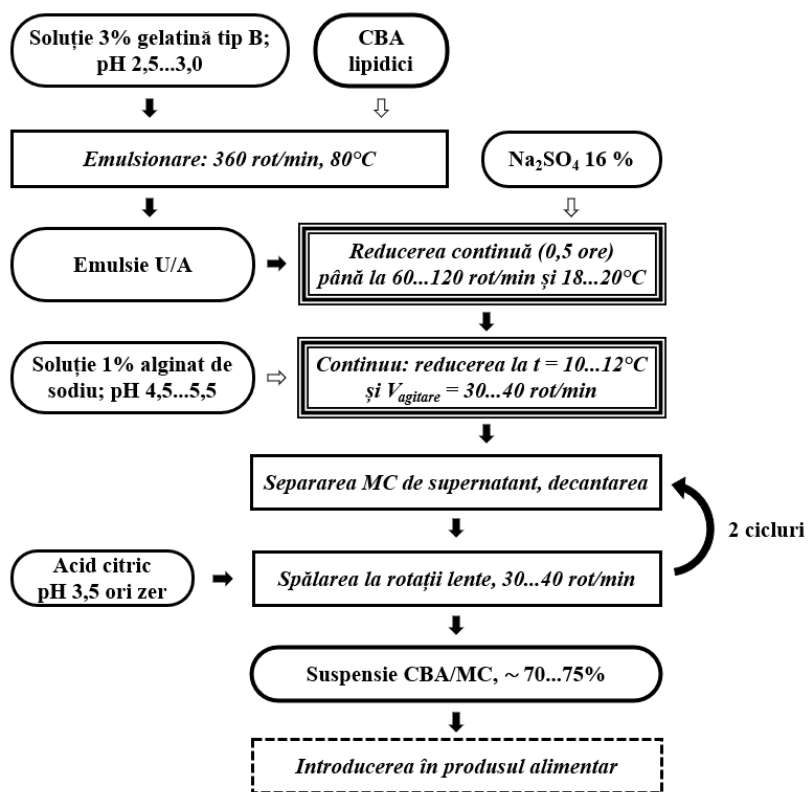


Fig. 37. Schema tehnologică de obținere a MC tip rezervor

Etapele de administrarea lentă a componentilor, $0,5...2,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ (referitor la 100 mL soluție gelatină), sunt notate prin (⤵). Soluție de 3% gelatină tip B cu

un pH de 2,5...3,0 se prepară prin dizolvarea gelatinei în apă fierbinte și ajustarea pH cu acid citric, și, la necesitate, clorhidric. Soluție de gelatină se introduce în reactor cu un agitator și sistem de încălzire și răcire. La agitare intensă, 360 rot·min⁻¹ și la t = 60...80°C, în soluție de gelatină se introduce lent faza lipidă, supusă microîncapsulării. După obținerea emulsiei, în reactor se introduce lent soluție de sulfat de sodiu 16%. Concomitent, în timpul administrării sulfatului de sodiu, în decurs de 0,5...1,0 ore, viteza de agitare este tot redusă până la 60...120 rot·min⁻¹, iar temperatura până la 18...20°C. La această etapă, picătură de lipidă se acoperă cu un perete din gelatină condensată, însă acest perete este instabil. Microcapsulele cu pereții din gelatină, încep să elibereze faza lipidică peste 15...20 minute după oprirea agitării. Peste noapte, proto-MC suferă sinereza totală. De aceea, formarea a unui perete rezistent urmează îndată după etapa formării proto-MC. După finisarea administrării Na₂SO₄, în reactor se picură treptat soluție 1% NaAlG, ajustată la pH = 4,5...6,5 cu NaOH și/sau acidul citric. Administrarea lentă a NaAlG are loc concomitent cu reducerea temperaturii până la 10...12°C și a vitezei de agitare până la 30...40 rot·min⁻¹. În jurul picăturii de lipidă se formează perete din GelAlG⁺, ce asigură prolongarea funcționalității CBA. Microcapsulele obținute se separă de supernatant prin decantare rapidă și se clătesc cu soluție acid citric pH = 3,5. Ciclul se repetă de 2 ori. Spălarea poate fi efectuată și cu zerul produselor lactate, în care urmează introducerea MC. Concentratul de MC conține cca. 60...70% MC. Fiind separate definitiv de supernatant, devine imposibilă distribuirea uniformă a MC în produsul alimentar. Etapa de spălarea a proto-MC cu pereții din gelatină poate fi omisă, iar proto-MC obținute se tratează imediat cu poliuronați 1...2%, ori extractul (5...15%), obținut din materie primă corespunzătoare: *Saccharina japonica* ori *Gallus domesticus masculus* (47*, 48*) (50). Înlăturarea prin decantare a supernatantului, urmată de dializa ori electrodializa microcapsulelor până la conductivitatea apei de spălare de cca. 10⁻³ Sm·m⁻¹, face ca suspensia de MC să-și piardă gustul amar, datorat prezenței Na₂SO₄, MC devinind potrivite pentru administrarea în alimente.

Stabilitatea agregativă a microcapsulelor la electroforeză. Microcapsule au fost supuse electroforezei și analizei polidispersității, ecuațiile (2.7)...(2.9). Prezența Na₂SO₄ impune purificarea microcapsulelor prin dializă sau electrodializă prin membrane din folie de celuloză. Dializa continuă până la atingerea conductivității 10⁻³ Sm·m⁻¹ ale apelor de spălare. Dializatul (suspensia de microcapsule) se supune electroforezei, folosind următorii parametri: electrozii din grafit / oțel inox; distanța catod-anod: 10/25cm; tensiune: 10/100V; intensitatea câmpului electric: 100/400V·m⁻¹. La anod (+) distrugerea microcapsulelor nu a fost observată nici după 10...20 minute de electroforeză. La catod microcapsulele mari au fost deformate și chiar sparte (figura 38, B). În spațiul catodic apare ulei, indicând distrugerea

microcapsulelor prin interacțiunea pereților lor cu produșii electrolizei apei: OH^- la catod și H^+ la anod. Întrucât nu e posibilă măsurarea pH în vecinătatea electrodului plat, pH a fost estimat din Legea Faraday, pentru $I = 100 \text{ mA}$, $\tau = 15 \text{ minute}$. În aceste condiții, $\text{pH}_{\text{anod}} \approx 3$, $\text{pH}_{\text{catod}} \approx 11$.

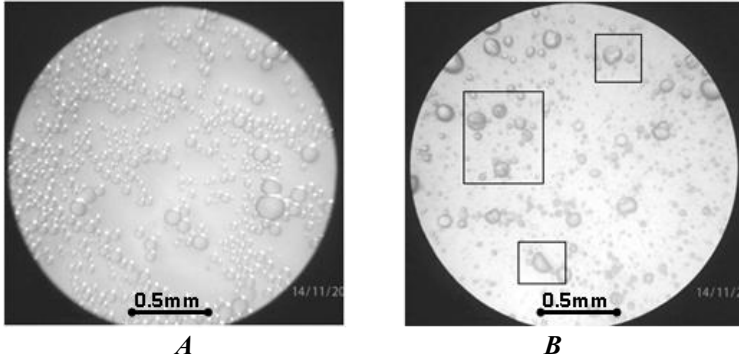


Fig.38. Microcapsulele cu pereții GelHur după electroforeză:
A – la anod; B – la catod, sunt conturate MC deformate și sparte

Sistemele proteine-poliuronați sunt stabile la $\text{pH} \approx 2...5$ (51) (9*). La catod (OH^-), pe măsura creșterii pH, are loc distrugerea pereților microcapsulelor: $\text{GelAlg} + n\text{OH}^- \rightarrow \text{Gel} + \text{Alg}^-$. Stabilitatea ridicată a microcapsulelor în spațiul anodic se confirmă de datele pentru polidispersitatea probelor (figura 39). Maximul curbei de distribuție a MC, luate direct din reactor *in nascendi*, este situat la $75...100\mu\text{m}$, fiind deplasat către diametre mici. Curba de polidispersitate a MC extrase din spațiul anodic este similară cu curba respectivă a probei de MC, preluate de pe suprafața suspensiei dializate. În ambele cazuri maximul este situat la $\langle d \rangle \approx 125\mu\text{m}$.

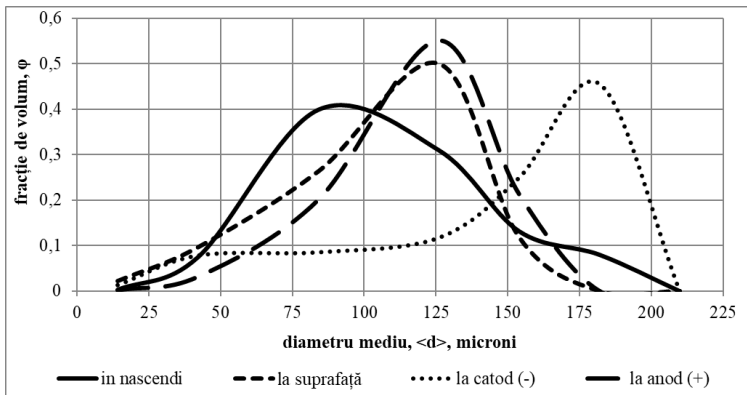


Fig.39. Distribuțiile statistice ale microcapsulelor la electroforeză

Acest lucru este confirmat și de aspectul polidispersității MC din spațiul catodic, care este puternic deplasată spre diametre mai mari. Frația MC, care se deplasează de la catod spre anod, constă din MC cu $d < 35\mu\text{m}$ (figura 40). Efectul migrării MC în timpul electroforezei prezintă interes pentru separarea fracțiilor stabile formulare sistemelor „targeted delivery”.

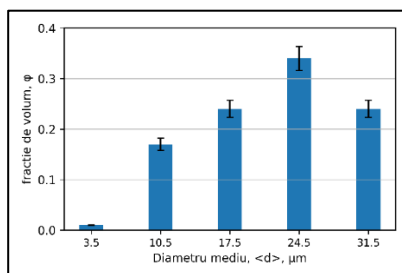


Fig.40. Polidispersitatea MC, anod

MC în modelul sistemului digestiv uman (SDU). SDU se divizează în trei zone – cavități funcționale cu glande de secreție . Activitatea enzimatică, pH, timpul aflării în zona SDU diferă substanțial (Tabelul 18).

Tabelul 18. Zonele sistemului digestiv uman (52)

Zona SDU	pH	Enzime active	τ , h
Cavitatea bucală	6,5-7,5	α -amilaze: ptialină, maltază	0,01
Faringe, esofag	6,0-7,0	α -amilaze: ptialină, maltază	0,02
Stomac	0,9-1,1	maltază, proteaze, gelatinază	1-2
Intestinul subțire	7,0-7,5	peptidaze, lipaze, nucleaze	3-5
Intestinul gros	8,5-9,0	peptidaze, lipaze, nucleaze	4-6

Modelarea multifactorială ale condițiilor sistemului digestiv uman (SDU), a fost realizată în sistem de control al funcționalității (SCF). SCF-SDU conține elemente de control mecanic, chimico-mecanic (viteza administrării), fizico-chimic (setare și control t, pH), electrochimic (figura 41).

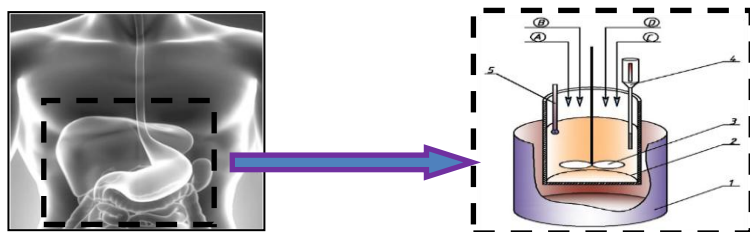


Fig.41. Model SCF-SDU: 1 – termostat; 2 – „stomacul”; 3 – agitator cu viteză redusă; 4 – termometru; 5 – electrozi; a – HCl; b – enzime; c – MC; d – NaHCO₃

Microcapsulele au fost introduse în SCF-SDU și supuse tratamentelor, corespunzătoare parametrilor fizico-chimice, indicați în Tabelul 20. După realizarea tratamentelor a fost analizată integritatea microcapsulelor în funcția de polidispersitatea lor. Procesul digestiv începe în cavitatea bucală sub acțiunea enzimelor din grupa α -amilazelor, care hidrolizează amilopectina (53). Alfa-amilaza din salivă nu hidrolizează alginatul cu legături și celuloza (31). Studiile fiziologice arată, că prin mestecare practic se obțin

particule de circa 500 micrometri, respectiv, nu se distrug particulele cu diametrul mai mic de 2...50 micrometri (54). În mediu puternic acid, în prezența enzimelor, la 37°C și agitare lentă, nu a fost observată o oarecare distrugere a MC, indiferent de dimensiunile MC. Lezarea rapidă ale MC se observă în condițiile corespunzătoare duodenului. Fiind plasate în „duoden”, microcapsule nu mai există deja peste cinci minute, revenind la emulsie U/A, care suferă coalescența. Modelarea trecerii MC prin SDU a demonstrat, că CBA încapsulați în MC cu pereții GelAlg și GelHUr, ajung intacte la intestin, unde eliberează conținutul lor. Astfel, prin utilizarea MC cu pereții GelAlg și GelHUr, AGPNS sunt livrați în intestinul subțire, realizându-se principiul „targeted delivery”, iar microîncapsularea asigură prolongarea funcționalității.

5.4. Tehnologia produselor lactate cu CBA microîncapsulați.

Produsele lactate se caracterizează prin conținutul sezonier de compuși biologic activi, respectiv, caracterul sezonier va avea și funcționalitatea lor. În mai multe cazuri, metodele tradiționale nu pot asigura păstrarea activității biologice și vitaminoase ale compușilor biologic activi în sisteme alimentare.

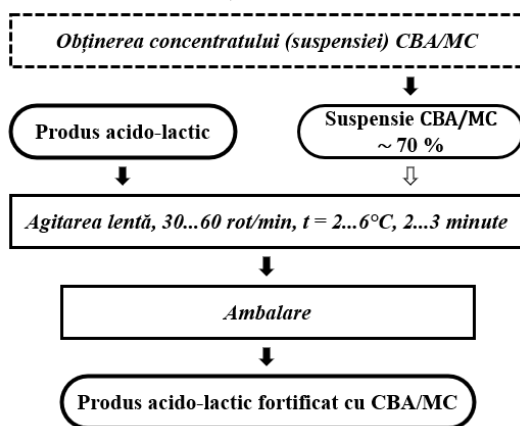


Fig.42. Schema administrării suspensiei microcapsulelor cu compuși biologic activi lipidici în produsele acido-lactice (smântână, chefir)

Produsele acido-lactice sunt potrivite pentru încorporarea MC cu CBA, datorită $\text{pH} \approx 4$ confortabil pentru pereții GelAlg. Microcapsule, obținute conform (48*), urmează a fi introduse imediat în produsul acido-lactic (figura 42). Au fost obținute două tipuri de microcapsule, MC_1 și MC_2 . Pentru prepararea conținutului nucleului MC, a fost utilizat concentratul comercial de β -caroten $0,837 \pm 0,002\%$ („Bosko”, Russia), ce corespunde limitei de solubilitate a carotenelor în grăsimi (55). Concentratul a fost diluat cu ulei rafinat de floarea-soarelui pentru a aduce conținutul de β -caroten la valori de $0,17 \pm 0,01 \%$ sau $0,21 \pm 0,01 \%$ (Tabelul 19).

Tabelul 19. Caracteristicile MC cu ulei microîncapsulat vitaminizat

MC	d, μM	<d>, μM	R _U , μM	βC în ulei, %	UMV/MC	βC în MC, mg/100g
MC ₁	5...50	10	4,63 ± 0,08	0,17 ± 0,01	0,77 ± 0,04	129 ± 7
MC ₂	2...20	5	2,13 ± 0,08	0,21 ± 0,01	0,62 ± 0,04	130 ± 9

Notă: d – diapazon diametre; <d> – diametrul mediu al MC; R_U – raza internă nucleului MC; L – grosimea peretelui MC; βC – β -caroten; UMV/MC – fracția masică a uleiului microîncapsulat vitaminizat în MC.

Au fost utilizate produse: lapte 2,5%, frișca 10%, K0 - chefir 0%, K2,5 - chefir 2,5% , S10 - smântână 10%, S20 - smântână 20% grăsime. MC au fost introduse în raport de 2,5 g la 100 g de produs, respectiv (3,3 ± 0,3) mg de β -caroten - cantitate \approx 1/3 din DZR (56). Încorporarea MC în lapte și în frișcă a condus la formarea straturilor și cheagurilor. Chefirul și smântâna s-au dovedit a fi potrivite pentru MC. Distrugerea MC nu se observă timp de 2...4 săptămâni, depășind perioada de valabilitate a produsului (17*). Distrugerea are loc după degradarea microbiologică a produsului, însoțită de lezarea enzimatică și oxidativă a învelișurilor GelAlg. Incorporarea MC₁ provoacă o înrăutățire a texturii și aspectului. În chefirul K0, MC formează o fază separată. MC₂ cu un diapazon de diametre 2...20 micrometri, se distribuie uniform în chefirul K2,5, precum și în smântână S10 și S20, iar în chefirul K0 se stratifică. Prin urmare, factorii, care influențează distribuția uniformă a MC, sunt textura, conținutul de grăsime, viscozitatea **alimentului**, și diametrul MC. Densitățile tot sunt în favoarea efectului predominant al texturii (Tabelul 20). Parametrii fizico-chimici și valoarea nutrițională a PAL înainte și după introducerea microcapsulelor cu ulei de nuci și β -caroten diferă semnificativ.

Tabelul 20. Caracteristicile alimentelor fără și cu MC₂

Produs	ρ , g/cm ³	pH	Pr.,%	Gr.,%	HC,%	FA,%	kJ/100g
K0			3,0	0,0	4,0	0,0	119
K0 + MC	1,02 ± 0,01	4,32 ± 0,03	3,3	1,5	3,9	0,1	179
K2,5			2,8	2,5	4,7	0,0	220
K2,5 + MC	1,03 ± 0,01	4,49 ± 0,03	3,1	4,0	4,6	0,1	280
S10			3,0	10,0	2,9	0,0	470
S10 + MC	1,07 ± 0,01	4,36 ± 0,03	3,3	11,3	2,8	0,1	523
S20			2,8	20,0	2,9	0,0	837
S20 + MC	1,04 ± 0,01	4,27 ± 0,03	3,1	21,0	2,8	0,1	878

Utilizarea MC, pe lângă vitaminizare, contribuie la creșterea proteinelor cu 1,3%; grăsimilor cu 1,0...1,5%; fibrelor alimentare (FA) cu 0,1%. Carbohidrații (HC) scad ușor. Matricele bifazice cu viscozitate înaltă (chefir, smântână, maioneze, sosuri) vor contribui la distribuirea uniformă a MC. Contrar așteptărilor pesimiste, densitatea mediului nu afectează uniformitatea structurală a produsului acido-lactic cu microcapsule. Microcapsulele de 2...20 μm nu afectează proprietățile senzoriale ale alimentului.

Concluzii la Capitolul 5

1. Modelul de coacervare nu reflectă adevăratul mecanism de formare a peretelui MC. Ponderea grupărilor hidrofobe efectiv adsorbite de faza lipidică, este cca 8,5% din masa gelatinei. Formarea peretelui MC se datorează adsorbției și repulsiei electrostatice.
2. A fost construită diagrama de stare a sistemului GelAlg, care urmărește starea fazică în funcție de raportul maselor componentelor și de pH. Condițiile în IEP corespund cu destabilizarea pereților MC tip rezervor.
3. Sistemul electrochimic permite monitorizarea etapelor microîncapsulării. Sarcina pereților MC este cauzată interacțiunii electrostatice între biopolimeri și formării SDE. Sarcină moderată asigură MC-lor cu pereții GelAlg o stabilitate agregativă mare.
4. A fost elaborată tehnologia de microîncapsulare a AGPNS în MC de tip rezervor, optimizată prin control electrochimic și prin reducerea etapelor intermediare, asigurând protecția CBA și compatibilitatea MC cu alimente.
5. Modelul SDU arată, că MC „se deschid” în duoden. A fost confirmat, că MC obținute prin tehnologia elaborată contribuie la prolongarea proprietăților fiziologice ale AGPNS în produsele acido-lactice.

6. ASPECTE ALE TERMODINAMICII COMPUȘILOR BIOLOGIC ACTIVI

Alimentele sunt succesorii sistemelor biologice, purtând amprenta termodinamicii proceselor din materii prime vegetale și animale.

6.1. Model de stabilizare a compușilor nutritivi și CBA.

Sistemele biologice sunt dinamice, alostatice sau heterostatice în anumite etape. Mulțimea de sisteme termochimice **închise** formează un sistem biologic **deschis**. Biosinteza include pătrunderea materiei prime din mediul extern (*A*), formarea produsului organic (*B*), eliminarea O_2 (*C*) în mediu ambiant (*D*).

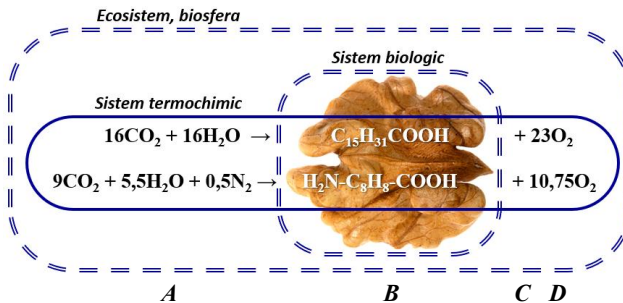


Fig.43. Stările sistemelor termochimic–biologic–ecosistem: *A* –inițială a sistemelor eco- și termochimic; *B* –finală a sistemului biologic; *C* – finală a sistemului termochimic; *D* ~ {*B* + *C* – *A*} –finală a ecosistemului

Biosinteza este eficientă energetic dacă compușii sintetizați sunt endotermici față de materie primă. Parametrul EE_{BS} caracterizează eficiența energetică a biosintezei și reprezintă raportul entalpiei standard de biosinteză a compusului din H_2O , CO_2 și N_2 , ΔH_{BS}^θ , către inversul sumei entalpiilor standard de formare a cantităților corespunzătoare de CO_2 și H_2O din substanțe simple (C , H_2 , O_2).

$$EE_{BS} = \frac{\Delta H_{BS}^\theta}{\Delta H_{BS}^\theta - \Delta H_f^\theta} \cdot 100\% \quad (6.1)$$

$$\Delta H_{BS} = - \Delta H_{combustie} \quad (6.2)$$

Valoarea EE_{BS} pentru acidul linoleic alcătuiește 94,6%. Din Ecuatiile (6.1)...(6.2) pentru fenilalanina, $EE_{BS}(C_9H_{11}NO_2) = 91\%$. La prima vedere, această valoare nu este cu mult mai mică decât EE_{BS} pentru acid gras nesaturat. Dar de fapt, lagul de circa 4% între EE_{BS} (aminoacid) și EE_{BS} (AGNS) este foarte semnificativ. Atingerea ultimelor procente din randament necesită și mai mare efort \Rightarrow mică eficiența exergonică („lowest exergic efficiency”) (57).

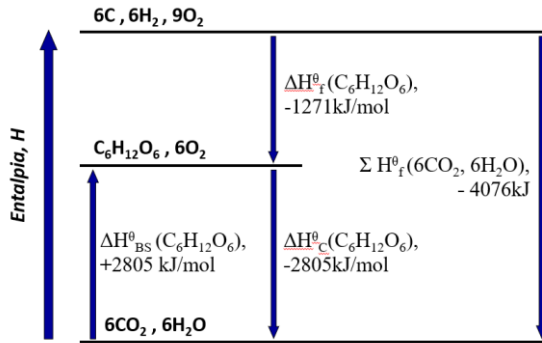


Fig.46. Diagrama entalpică de biosinteză a glucozei

Pentru glucoză, $EE_{BS}(C_6H_{12}O_6) = 69\%$, fiind foarte mică în comparație cu valorile respective pentru acizii grași și aminoacizi (figura 46). Valorile EE_{BS} demonstrează, că la biosinteza hidraților de carbon acumularea energiei are loc cu mult mai ușor decât la biosinteza grăsimilor și aminoacizilor, adică glucidele posedă eficiența exergonică ridicată (58). Prezintă interes și datele privind valoarea EE_{BS} pentru bazele azotice - purtătorii informației ereditare. Pentru tiamina $EE_{BS} = 83,5\%$. Adenina, unica bază azotată fără oxigen, reprezintă un compus endotermic cu $\Delta H_f^\theta = + 95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Valoarea calculată a EE_{BS} pentru adenina $C_5H_5N_5$ constituie 103%, adică, adenina este mai bogată în energie, decât amestecul de substanțe simple C , H_2 și N_2 . Dezavantajul EE_{BS} se datorează și faptului, că pentru determinarea lui nu se ia în calcul entropia.

$$\Delta G_{BS}^\theta = \Delta H_{BS}^\theta - T\Delta S_{BS}^\theta \quad (6.3)$$

Mărimea ΔG_{BS}^{sp} , exprimată în $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, reprezintă valoarea potențialului Gibbs al procesului de producere pe cale de biosinteză a unui kg de compus nutritiv

reieșind din CO₂, H₂O și N₂, pe cale realizabilă, și mai poate fi numită „lucru specific de biosinteză” a substanței nutritive:

$$\Delta G_{BS}^{sp} = \frac{\Delta G_{BS}^{\theta}}{M} \cdot 1000 = \frac{\Delta H_{BS}^{\theta} - T\Delta S_{BS}^{\theta}}{M} \cdot 1000. \quad (6.4)$$

Generalizarea valorilor EE_{BS} și ΔG_{BS}^{sp} pentru compuși diferiți, conduce la o serie impresionantă, ce caracterizează lucrul specific, adică, eficiența biosintezei (adică, **ineficiența** exergonică) a „cărămizilor vieții” (Tabelul 21).

Tabelul 21. Parametrii termodinamici pentru compușii nutritivi

Funcția TD	Glucide	Nucleotide	Aminoacizi	Acizi grași
ΔH _f ^θ , kJ·mol ⁻¹	-2200...-500	-450...+100	- 800...- 400	-1000...-800
EE _{BS} , %	< 70%	~ 85%	~ 90%	~ 95%
ΔG _{BS} ^{sp} , MJ/kg	16,0-17,0	16,6-21,2 MJ	13,5-28,2	38,4-39,1

Creșterea eficienței energetice, scăderea eficienței exergonice

Tabelul 21 demonstrează, că biosinteza grăsimilor are eficiența exergonică joasă. Organele de reproducere vegetativă (tuberculii, mugurii), acumulează energia „diluată” în forma glucidelor, exergonic eficientă.

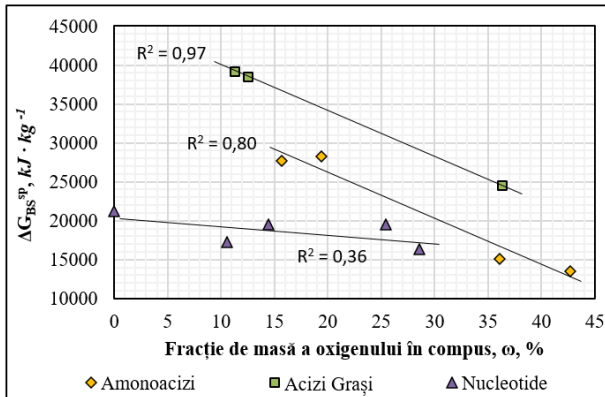


Fig.47. Lucrul specific de biosinteză, ΔG_{BS}^{sp} = f { ω (O) }

Valorile R² pentru acizii grași (≈ 0,97) și aminoacizii (≈ 0,80) indică o relație liniară între ω(O) și ΔG_{BS}^{sp}, sugerând un control structural simplu al variației energetice. Pentru nucleotide, R² < 0,50, ce necesită o abordare multivariabilă.

Lucrul specific sumat de biosinteză, ΣΔG_{BS}^{sp}, reprezintă lucrul util consumat pentru biosinteza unui kg de materie primă vegetală (modelată):

$$\Sigma \Delta G_{BS}^{sp} \approx \Delta G_{BS(Palm)}^{sp} \cdot \Omega_{(lipide)} + \Delta G_{BS(Phen)}^{sp} \cdot \Omega_{(proteine)} \quad (6.5)$$

în care Ω_(lipide), Ω_(proteine) sunt fracțiile de masă ale lipidelor și ale proteinelor în obiectul biologic ori aliment, exprimate în părți de unitate.

Entropia specifică sumară de biosinteză, $\Sigma\Delta S_{BS}^{SP}$, reprezintă variația entropiei procesului de biosinteză a unui kg de materie primă:

$$\Sigma\Delta S_{BS}^{SP} = \Delta S_{BS(Palm)}^{SP} \cdot \Omega_{(lipide)} + \Delta S_{BS(Phen)}^{SP} \cdot \Omega_{(proteine)} \quad (6.6)$$

Includerea în aceste modele a apei (75...97%) – este incorectă, deoarece apă **nu este obținută prin biosinteză**, pătrunzând în celulele prin mecanisme osmotice spontane (59).

Masa specifică de oxigen, $m^{SP}(O_2)$, $g \cdot kg^{-1}$, este masa de oxigen, care se degajă la biosinteza a unui kilogram (1000 g) de materia primă vegetală:

$$m^{SP}(O_2) = \frac{n(O_2) \cdot M(O_2)}{M_{CBA}} \cdot 1000 \quad (6.7)$$

în care: $n(O_2)$ – cantitatea oxigenului molecular, care se formează la biosinteza unui mol de CBA conform reacției, mol; $1000 \cdot M_{CBA}^{-1}$ – cantitatea CBA per un kg, $mol \cdot kg^{-1}$. La formarea a unui kilogram de compuși-model (acid palmitic și fenilalanină), se degajă mase specifice de oxigen **$m^{SP}(O_2)$** 2,875 kg și 2,085 kg, respectiv, astfel eliminându-se entropia din sistem biologic.

Entropia specifică eliminată, $\Delta S_{elim}(O_2)$, reprezintă cantitatea de entropie, eliminată din sistemul biologic datorită formării O_2 la biosinteza:

$$\Delta S_{elim}(O_2) = \frac{m^{SP}(O_2) \cdot S(O_2)}{M(O_2)} \quad (6.8)$$

Autoorganizarea organismului nicidecum nu este dovada efortului conștient al acestuia (60). Calculele prin Ecuția (6.6) demonstrează, că valoarea entropiei specifice de biosinteză, ΣS_{BS}^{SP} , care ține cont doar de partea pur chimică, dar nu și structurală, crește și atinge valoarea maximă constantă spre sfârșitul coacerii, ca și entropia specifică eliminată, **S_{elim}^{SP}** , fiind cu câteva ordine mai mare. Entropia eliminată în timpul creșterii și dezvoltării plantei, este cu mult mai mare, decât entropia de biosinteză a compușilor organici.

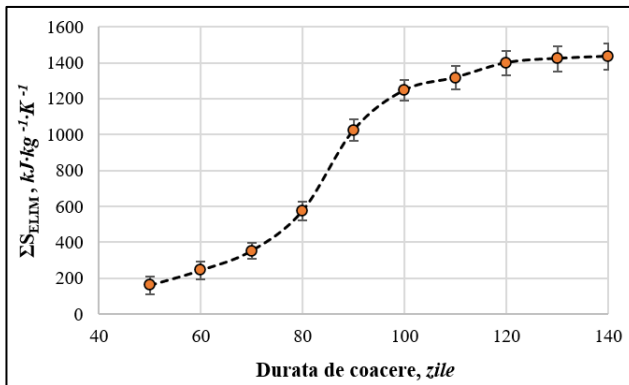


Fig.48. Entropia eliminată în timpul coacerii fructului de nucă

Barele de eroare în figura 48 estimează incertitudinea modelului în raport cu variația parametrilor de intrare.

6.2. Organizarea structurală ca factor de stabilizare a CBA.

Pe parcursul transferului din organismul producător primar, CBA suferă diferite etape de reorganizare structurală, care se realizează în cadrul diferitelor procese tehnologice (7*, 21*, 43*). Transferul CBA în faza de soluție poate fi interpretat ca trecere către o stare cu libertate configurațională sporită, ceea ce crește probabilitatea contactelor reactive și a proceselor ireversibile. Pentru cartamină, trecerea din complexul cu celuloză (CCC) în soluție conduce la majorarea vitezei de degradare de α ori, care atinge valoarea $(9,4 \pm 1,7) \cdot 10^2$ la 70°C (Tabelul 9). În cadrul termodinamicii proceselor ireversibile, viteza de producere a entropiei, σ , este proporțională cu constanta de viteză (61):

$$\frac{dS}{dt} = \sigma \sim \frac{k_I(-\Delta G)}{T} \quad (6.9)$$

Ecuția (6.9) evidențiază legătura dintre viteza reacției și ireversibilitatea proceselor. Destabilizarea structurală rezultă direct din creșterea valorii k , care indică amplificarea ireversibilității. Controlul stabilității sistemului alimentar se exprimă prin diminuarea vitezei de producere a entropiei ($\downarrow\sigma$) în cadrul proceselor tehnologice. Congelarea generează cristalizare separată a apei și duce la distrugerea structurilor celulare, inclusiv prin fenomenul de sublimare izotermică (62). Măcinarea induce oxidarea accelerată (14*, 34*). Presarea semințelor de *Linum* cu diferit grad de măcinare (figura 49) are loc conform unor cinetici diferite (25*). Cele menționate impun regândirea proceselor tehnologice în sensul limitării producției de entropie: optimizarea gradului de dispersie, minimizarea contactului dintre faze incompatibile și asigurarea condițiilor de păstrare, care limitează interacțiunile destabilizatoare (6*).

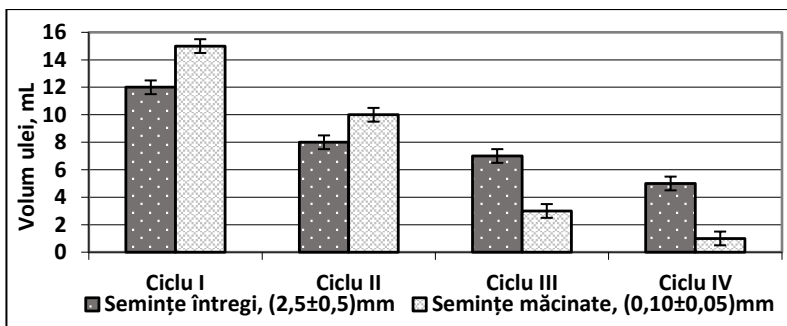


Figura 49. Cinetica extracției uleiului din semințe de in

Creșterea accesibilității de contact la măcinare poate fi estimată prin raportul ariilor specifice ale particulelor. Pentru particule aproximativ sferice, aria și volum se raportează ca $A/V \approx 6/D$. Raportul A/V reprezintă inversul

dimensiunii caracteristice a particulei. Pentru semințele de in, reducerea dimensiunii de la $d_{\text{întregi}} = (2.5 \pm 0.5)$ mm la $d_{\text{măcinat}} = (0.10 \pm 0.05)$ mm, conduce la creșterea accesibilității de contactare χ_{cont} . Luând în considerare intervalele experimentale ale dimensiunilor particulelor presate (2,0...3,0 mm și 0,05...0,15 mm), factorul accesibilității la contactare, $\chi \in (13..60)$. Această amplificare a suprafeței interfazice explică potențialul de intensificare a contactelor reactive, favorizând creșterea constantei de degradare k . În condiții comparabile de temperatură T și forță termodinamică asociată ($-\Delta G$) din ecuație (6.9), acestea conduc la creșterea ratei de producere a entropiei σ . În miezul de nucleu există câteva grupe de compuși din clase diferite, chimic incompatibili. Acestea sunt aminoacizii și zaharurile libere, precum și diferite glucozide ale compușilor fenolici (24*), care pot intra în reacția Maillard (2). În condiții structurale intacte, aminoacizi (AMA) și zaharuri reducătoare (ZR) sunt localizați în compartimente distincte, iar probabilitatea contactului reactiv este aproape nulă. Viteza reacției Maillard, r_M , este egală:

$$r_M = k \cdot [\text{AMA}] \cdot [\text{ZR}] \quad (6.10)$$

Într-o aproximație geometrică, creșterea gradului de măcinare sporește suprafața specifică ($A/V \sim 1/d$), ceea ce mărește probabilitatea contactului dintre AMA și ZR, accelerând reacția. Procesul continuă în compozițiile alimentare, care conțin miezul presat.

În sistemele trifazice U/A/G, poate fi utilizată o funcție a distribuției probabilistice - entropia informațională Shannon, H , care nu este identică cu entropia termodinamică S . Valori mici ale H indică o distribuție concentrată și direcționată, în timp ce valori mai mari reflectă o dispersie mai uniformă și o eficiență funcțională diminuată. Pentru spread cu trei tipuri de interfețe (U/A, U/G, A/G), entropia informațională H se definește prin relația:

$$H = - \sum_{i=1}^3 P_i \cdot \ln P_i \quad (6.11)$$

în care : P_i – reprezintă fracția relativă a agentului activ de suprafață, distribuit la interfața i ; H – se exprimă în unități naturale („nat^o”). Această mărime caracterizează probabilitatea distribuției AAS la interfețe. Valoarea maximă posibilă pentru trei evenimente echiprobabile, $H_{\text{max}} = \ln 3 = 1,099$ nat.

Tabelul 22. Entropia informațională Shannon pentru un sistem U/A/G

Sistem Ulei / Apă / Gaz	H (nat)	AAS inutil (%)
72 m : 28 m : 1 v	0.224	5
72 m : 28 m : 3 v	0.476	14
82 m : 18 m : 1 v	0.277	7
82 m : 18 m : 3 v	0.553	18

Majorarea fracției de aer de la 1% la 3% conduce la o creștere a **entropiei informaționale**, prin repartizare mai haotică a AAS. Există corelație puternică, $R^2 \approx 0.99$, între entropia distribuției și fracția de AAS inutil. Respectiv, aerarea excesivă determină o utilizare mai puțin eficientă a AAS, o parte semnificativă fiind consumată pentru stabilizarea interfeței U/G, fără contribuție directă la protecția AGPNS. În modelul combinatoric, probabilitatea contactului U/G este proporțională cu produsul fracțiilor volumetric:

$$P_{U/G} = \Phi_U \cdot \Phi_G \quad (6.12)$$

Creșterea Φ_G conduce la majorarea probabilității contactului U/G și la creșterea entropiei informaționale a distribuției AAS, indicând o repartizare mai dispersă a AAS la interfața U/A. În aceste condiții, reducerea protecției locale a fazei lipidice și amplificarea contactului cu O_2 pot favoriza creșterea susceptibilității oxidative a AGPNS. Reducerea Φ_G este echivalentă cu ordonarea sistemului, favorizând stabilitatea oxidativă a AGPNS.

6.3. Organizarea structurală și costul entropic al sistemelor cu MC.

Oxigenul în emulsii reprezintă componentul al treilea, iar constanta de repartitie a lui dintre faze este egală cu raportul concentrațiilor (63):

$$K_{rep.} = \frac{c_U(O_2)}{c_A(O_2)} \approx 5 \quad (6.13)$$

Aria de contact dintre fazele emulsiei, $10^4 \dots 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, și solubilitatea ridicată a O_2 în faza lipidică asigură difuzia rapidă a O_2 din apă în ulei, iar interacțiunea oxigenului cu resturile AGPNS din compoziția lipidelor va avea loc în sistemele coloidale diluate mai repede, decât în lipide pure. Prin urmare, „apă” nu reprezintă o piedică pentru difuzia moleculelor de O_2 către grăsime. Conform studiilor fenomenului de difuziune, viteza de difuzie a O_2 prin geluri în baza de agar-agar este de circa 5...10 ori mai lentă, decât prin lichid, *ceteris paribus* (64). Agar-agar conține în structura sa un atom de carbon terțiar și o grupă $-CH_2$, fiind mai puțin polar, decât alginatul. Prin urmare, în componența MC, gelul în baza sistemului GelAlg, cu stratul superior de alginat, reprezintă o piedică și mai mare pentru O_2 , datorită polarității ridicate.

Consumul de energie pentru producerea alimentelor alcătuiește cel puțin $4 \dots 7 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, iar pentru unele produse ajungând la $10 \dots 17 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (65). În paradigma eficienței energetice, la fabricarea produselor alimentare inovative, consumul de energie nu trebuie să crească semnificativ față de valorile standard (66) (67). Este posibilă estimarea fluxului entropic a diferitor procedee, folosind consumul energetic specific (CES):

$$CES \approx \frac{W}{m} \quad (6.14)$$

în care: **W** - energia totală consumată, (kWh), **m** - masa materialului procesat (kg) sau masa apei eliminate (kg H_2O). Unitatea de referință depinde de natura procesului dominant: (1) pentru metodele mecanice și cele în faza lichidă (coacervările, Strat-după-Strat, încorporare lipozomală, extrudare) - per 1 kg de dispersie; (2) - pentru procesele de uscare - per 1 kg de apă eliminată,

deoarece energia este determinată în principal de tranziția de fază. Comparația tehnologiilor se realizează în funcție de natura fizică a operației dominante, nu doar de tipul echipamentului utilizat. Presupunând, că energia consumată se disipă în final în mediul ambiant la temperatura de referință T^\ominus , entropia produsă de proces poate fi estimată prin relația:

$$\Delta S_{\text{proces}} \approx \frac{W}{T^\ominus} \quad (6.15)$$

$$\Delta S_{\text{proces}} \approx \frac{\text{CES} \cdot 3600}{T^\ominus} \quad (6.16)$$

Pentru $T^\ominus = 298\text{K}$: $\Delta S_{\text{proces}} \approx 12,08 \text{ CES}$ (6.17)

Această mărime nu reprezintă entropia termodinamică a substanței, ci o estimare inginerească a costului entropic al tehnologiei, exprimând nivelul de disipare energetică asociat procesului. Diferențele de ordin de mărime ale consumului energetic dintre metodele de microîncapsulare sunt determinate de natura procesului fizic dominant: **Operații mecanice** (amestecare, pompare, omogenizare sub presiune) se caracterizează prin lucru mecanic de ordinul zecilor-sutelor $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ și cost entropic redus. **Procese de răcire și cristalizare** necesită fluxuri termice moderate și generează valori intermediare ale SEC. **Evaporarea** necesită furnizarea căldurii latente de vaporizare, provocând creșterea semnificativă a SEC și a entropiei produse. **Sublimarea** (liofilizare) constă din tranziție de fază și din penalizare termodinamică, asociată producerii frigului. Se obțin cele mai ridicate valori ale SEC și ΔS_{proces} . Cuantificarea SEC și a entropiei produse permite clasificarea tehnologiilor de microîncapsulare în funcție de „costul entropic”, precum și evidențierea faptului, că creșterea producției de entropie este asociată operațiilor de eliminare a apei prin tranziții de fază, și nu microîncapsulării propriu-zise. În acest context, metodele structurale de microîncapsulare, precum coacervarea complexă, se caracterizează printr-o producție de entropie semnificativ mai redusă comparativ cu tehnologiile bazate pe evaporare sau sublimare. În situațiile, în care literatura de specialitate nu oferă valorile directe ale consumului energetic specific (SEC), estimarea a fost realizată printr-o analiză inginerească a operațiilor unitare dominante din fiecare tehnologie de microîncapsulare. Procesul a fost descompus în componente fundamentale: lucru mecanic (pompare, omogenizare, amestecare), transfer termic (încălzire sau răcire) și, după caz, tranziții de fază. Valorile CES au fost estimate:

Pentru procese dominate de presiunea fluidului :

$$e \approx \frac{\Delta P}{\rho} \quad (6.18),$$

în care: e - energia specifică ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$); ΔP - diferența de presiune ($\text{Pa} = \text{N} \cdot \text{m}^{-2}$); ρ - densitatea fluidului ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Pentru operații de amestecare:

$$e \approx \frac{N \cdot t}{m} \quad (6.19),$$

în care: N - puterea utilajului ($W = J \cdot s^{-1}$); t - timpul de funcționare (s);
 m - masa materialului procesat (kg)

Pentru procese termice:

$$q \approx C_p \Delta T \quad (6.20).$$

Estimările, deși au un caracter de ordin de mărime, permit ierarhizarea metodelor din punct de vedere energetic și entropic (Tabelul 23).

Tabelul 23. Estimarea valorii ΔS_{proces} la obținerea MC

Tehn.	Operațiuni	Tip	SEC, kWh·kg ⁻¹	ΔS_{pr} , kJ·K ⁻¹ ·kg ⁻¹	Estimat
CS	Mix + pH	D	0.005...0.050	0.06...0.60	Ec. 6.19
CC	Mix + pH + Cnd	D	0.01...0.10	0.12...1.21	Ec. 6.19
LL	Mix + Ads + Spl	D	0.01...0.20	0.12...2.42	Ec. 6.19
EX	Pres + Form + Str	D	0.03...0.30	0.36...3.62	(68), Ec. 6.18
CD	Disp + Răc + Cri	D	0.05...0.40	0.60...4.83	Ec. 6.20
LE	Flu + Răc	D	0.08...0.40	0.97...4.83	Ec. 6.18
FB	Flu + Disp + Usc	PU	0.33...0.74	4.0...8.9	(69)
SD	Disp + Înc + Vap	PU	1.35...1.85	16.3...22.3	(70), (71)
SC	Con + Vac + Subl	PU	16.9...25.3	204...306	(72)

Notă: Mix – mixare; Cnd – condensare; Ads – adsorbție; Spl – spălare, Pres – presarea fluidului; Form – formare; Str – structurizare; Disp – dispersare; Răc – răcire; Cri – cristalizare; Flu – fluidizare; Usc – uscare; Înc – încălzire, Vap – vaporizare; Con – congelare, Vac – vacuumare; Subl – sublimare; D – dispersie; PU – pudra uscată.

Metoda de extruziune necesită consum de energie scăzut. În pofida faptului, că procesul de extruziune a capsulelor mari ($d = 0,1...3,0$ cm) este relativ ușor și rapid, producerea industrială a MC cu $d = 2...100$ mkm prin extruziune devine foarte problematică. Reducerea dimensiunilor capsulelor de la 1 cm până la 10 μm necesită $\approx 2 \cdot 10^6$ operații unice de extrudare. Matricea de extrudare, costisitoare, determină prețul întregii instalații. Dezvoltarea tehnologiilor de imprimare 3D permite obținerea matricelor-monolit, care conțin până la 1000 de duze. Cu toate acestea, astfel de soluții ingineresti, rămân valabile doar pentru volume mici de laborator. Procesele intensive de structurare, precum extruziunea sau omogenizarea sub presiune, presupun un număr foarte mare de evenimente locale de deformare și rearanjare, estimat la ordinul a $10^6...10^7$ operații elementare pentru un volum reprezentativ de material. Chiar dacă fiecare eveniment individual este microscopic, cumularea lor conferă procesului un caracter ireversibil. Astfel, disiparea energetică asociată nu rezultă doar din consumul total de energie, ci și din multiplicarea transformărilor structurale la scară mică. Recent s-au realizat progrese semnificative în dezvoltarea tehnologiilor de obținere a emulsiilor monodisperse (73). Aceste procedee avansate pot în perspectiva apropiată favoriza dezvoltarea tehnologiilor de microîncapsulare cu emulsionare.

Introducerea microcapsulelor în formularea produselor alimentare determină o creștere proporțională a costului de producție, dependentă de fracția masică utilizată și de prețul specific al ingredientului microîncapsulat. Pentru un adaos a microcapsulelor, care va corespunde în produs cu fracția masică ω , majorarea directă a costului materiei prime, $\Delta C_{\%}$, se estimează prin relația:

$$\Delta C_{\%} = \frac{\omega \cdot C_{MC}}{C_{PR}} \cdot 100\% \quad (6.21)$$

în care: C_{MC} - costul MC, € · kg⁻¹; C_{PR} - costul produsului, € · kg⁻¹
 Ecuația (6.21) arată că efectul relativ asupra prețului final depinde de costul microcapsulelor și de poziționarea valorică inițială a produsului alimentar, iar optimizarea tehnologiilor de microîncapsulare prin limitarea producției de entropie are semnificație economică (74). Reducerea disipării energetice a procesului conduce implicit la scăderea consumului energetic specific și la diminuarea costului tehnologic al ingredientului microîncapsulat. Controlul entropic al proceselor devine un criteriu integrator, cu relevanță simultană, energetică structurală și economică (22*, 29*). Astfel, la momentul actual, din toate metodele de microîncapsulare existente, ambele tipuri de „coacervare”: simplă (C) și complexă (CC), au o perspectivă reală de utilizare în scopul fabricării microcapsulelor de calitate alimentară, care vor fi totodată și fezabile din punct de vedere economic.

Concluzii la Capitolul 6

1. Înțelegerea termodinamicii procesului de biosinteză a CBA în plante permite optimizarea recoltării materiilor prime vegetale, astfel încât să fie maximizat conținutul de compuși cu activitatea funcțională în starea relativ stabilă, care sunt utile din punct de vedere nutrițional. În special, este indicat ca recoltarea să fie concordată cu stabilizarea conținutului de apă, când biosinteza CBA devine termodinamic favorizată.
2. Evaluarea eficienței energetice și exergonice a biosintezei CBA oferă un instrument valoros pentru selecția materiilor prime și proiectarea alimentelor funcționale. Din perspectiva organismului viu, biosinteza lipidelor și aminoacizilor, deși termodinamic defavorizată comparativ cu cea a glucidelor, este activată doar în cazurile când este necesară stocarea unei cantități mari de energie și de compuși biologic activi într-un volum redus – așa cum se întâmplă în semințe. În absența acestei constrângeri, plantele „preferă” acumularea de glucide mai eficiente exergic.
3. Stabilitatea compușilor bioactivi poate fi prolongată prin păstrarea organizării structurale a materiei prime vegetale pe parcursul procesării. Astfel, metodele clasice (măcinare, presare, congelare) trebuie corectate cu măsurile anti-entropice, care presupun evitarea contactului direct dintre componentele chimic incompatibile, previn procesele de degradare, precum brunificarea enzimatică sau oxidarea radicalică a lipidelor.

4. Implementarea tehnologiilor moderne de microîncapsulare cu eficiența exergică, cum ar fi coacervarea complexă sau înglobarea liposomică, reprezintă soluții eficiente și lucrative pentru protejarea CBA în produse alimentare. Utilizarea emulsiilor monodisperse și controlul entropiei interne sunt critice pentru obținerea MC stabile și utile funcțional.
5. Formularea de produse alimentare îmbogățite cu CBA trebuie să țină cont de compatibilitatea chimică și structurală a componentelor. O abordare etapizată a extracției, separării și valorificării fracțiilor bioactive, poate duce la obținerea unor alimente funcționale cu stabilitate și valoare nutritivă ridicată, evitând compromiterea ingredientelor fiziologice.

CONCLUZII GENERALE

1. Folosind modele experimentale, combinatorice și termodinamice, s-a demonstrat, că stabilitatea coloranților naturali din diferite clase: antocieni, betalaine, chinocalcone, acizilor grași ω_3 și ω_6 este compromisă datorită prezenței apei libere, care nu constituie o barieră pentru oxigenul molecular dizolvat. Pentru a depăși limitările existente ale procedeele de protecție, au fost propuse strategii de prolongare a activității CBA prin crearea microcapsulelor și utilizarea biopolimerilor pentru stabilizarea fizico-chimică a coloranților prin complexare reciprocă ^{1,2,4,5,13}.
2. Au fost elaborate și aprobate proceduri experimentale cu valoare științifică înaltă, inclusiv modificările și utilizarea sinergică a spectroscopiei UV-Vis și HPLC cu detecție PDA, metode electrochimice originale de control al procesului de microîncapsulare, o metoda de determinare a polidispersității emulsiilor și microcapsulelor, o metodă accesibilă de analiză a profilului cromatic RGB al coloranților naturali în sisteme-model și în alimente, modalitatea de apreciere a impactului biopolimerilor în stare coloidală asupra proprietăților optice ale soluțiilor. Metodele nou-elaborate și elementele lor esențiale permit monitorizarea în timp real a integrității CBA, a coloranților în sisteme-model și în alimente ^{6-12,14,15,18,40}.
3. Au fost stabilite metode integrate de extracție și purificare, care asigură păstrarea structurii și activității funcționale a CBA din alge brune, semințe de in, rădăcini de sfeclă roșie, petale de șofrănel, miez de nuci. Au fost extrase fracțiuni lichide și pulberi, bogate în fibre alimentare - algi-nați și arabinoxilan, ulei cu conținut ridicat de vitamine liposolubile și de acizi grași polinesaturați – linolic și linolenic, coloranți - betanină, cartamină. Au fost brevetate procedee de obținere a biopolimerilor funcționali - inulina, alginat, arabinoxilan, rezultând ingrediente pentru fabricarea alimentelor funcționale cu valoare biologică adăugată ^{33,37,42-45,47,49}.
4. A fost elaborat și brevetat un procedeu de obținere a spread-ului tartinabil cu compoziția fazică Apă/Ulei/Aer, structural similar cu untul de vaci, având un conținut ridicat, de 30...40% (m) AGPNS de origine vegetală. A

fost elaborat un model combinatoric, care, în corelație cu principiile termodinamicii statistice explică structura sistemelor Apă/Ulei/Aer, determinând limita de jos a stabilității lor (~68% ulei) și imposibilitatea existenței a două faze continuă în aceste sisteme ^{15,30,36,46}.

5. A fost demonstrat, că biopolimerii de origine variată – alginat, arabinoxilan, acid hialuronic, alcool polivinilic, celuloză microcristalină sunt agenți activi de structurizare și de stabilizare a CBA. Interacțiunile lor specifice cu coloranții naturali – antocieni, betalaine, chinocalcone – asigură un efect de protecție, excepție făcând sistemul acid hialuronic-antocieni, în care biopolimerul are un rol destabilizator. Rezultatele obținute confirmă necesitatea adaptării colorantului alimentar natural la matricea biopolimerică a alimentului, ceea ce asigură prolongarea activității și stabilitatea colorantului până la momentul consumului ^{14,16,21-25,27,28,39}.
6. A fost realizată o examinare amplă a proprietăților și testarea condițiilor de utilizare a ACCG și a CCC: coloranți alimentari noi, comestibili, galbeni și roșii, stabili respectiv în soluție și în stare solidă îmbibată, la pH 1...6, care au potențial de integrare în produse acido-lactice și în alte produse structurate cu un conținut ridicat de apă. Mecanismul de stabilizare a cartaminei cu celuloza include reducerea activității apei și protecția cromoforului împotriva hidrolizei, stabilizarea chinocalconei împotriva degradării termice sau oxidative. Complexul cartamină-celuloză prezintă o fibră alimentară comestibilă, un argument în plus pentru utilizarea lui în alimente cu valoare fiziologică sporită. Procedeele de obținere a coloranților chinocalconici au fost brevetate ^{8,12,26,32,42,45}.
7. A fost brevetat un procedeu de obținere a iaurtului, în care azocolorantul tartrazina se substituie cu amestec de chinocalcone galbene. Mostrele de iaurt cu ACCG au demonstrat stabilitate senzorială, inclusiv cromatică și compatibilitate senzorială a colorantului și iaurtului, potențial funcțional ridicat al produsului, exprimat prin activitatea lui antioxidantă ^{4,12,41}.
8. A fost revizuit modelul clasic de coacervare simplă, argumentând, că de fapt include un ansamblu complex din adsorbție, repulsie electrostatică și reorganizare moleculară. Această interpretare permite un control mai eficient a morfologiei microcapsulelor în formare și oferă soluții viabile pentru menținerea activității CBA în forma microîncapsulată în timpul depozitării alimentului, asigurând livrarea țintită ^{1,9,13,38}.
9. A fost elaborată și brevetată o tehnologie eficientă de microîncapsulare a lipidelor cu AGPNS în fază lichidă prin formarea pereților bistratificați gelatină-poliuronat pe suprafața picăturilor lipidice. Microcapsulele obținute stabile reprezintă sfere cu diametru 2...20 micrometri, nucleul cărora include faza lipidică biologic activă. Grosimea peretelui bistratificat a microcapsulei constituie circa 370 nm. Procesul de microîncapsulare este supravegheat electrochimic, excluzând etape de separare și/sau uscare

- intermediară, ceea ce asigură consumul redus de resurse și compatibilitatea microcapsulelor cu alimentele polifazice și emulsii alimentare^{17,19,38,48}.
10. S-a demonstrat experimental că, în produse alimentare acido-lactice, microcapsulele cu pereții GelAlg pot servi pentru livrarea țintită a CBA. Acestea rămân intacte în cavitatea bucală, rezistă la sucul gastric și eliberează conținutul lipidic bioactiv doar în intestinul subțire, la pH > 8. Acest rezultat validează utilizarea tehnologiei propuse pentru prolongarea funcționalității CBA, AGPNS și carotenoidelor în alimente^{9,10,16,17}.
11. Rezultatele obținute au sugerat o interpretare termodinamică a proceselor de biosinteză a CBA, iar ipoteza privind necesitatea controlului entropic a fost susținută de indicatori cantitativi^{20,29,31,34,35}. Stabilizarea CBA este corelată cu parametri măsurabili: polidispersitatea fazelor (PDI < 0,2), creșterea stabilității la oxidare a lipidelor (scăderea ratei de degradare a AGPNS cu 20..40% în prezența sistemelor antioxidante sinergice), stabilitatea culorii ($\Delta E^* < 10\%$) la depozitare, indicând faptul, că organizarea ierarhică a alimentelor: formarea microstructurilor, complexarea cu biopolimeri și sinergia antioxidanților – conduce la reducerea entropiei structurale, și la prolongarea funcționalității CBA .

RECOMANDĂRI

Se recomandă continuarea cercetărilor privind elucidarea mecanismelor de stabilizare a CBA în sisteme alimentare, modelările termodinamice și combinatorice elucidarea proceselor de microîncapsulare și a interacțiunilor biopolimer-colorant. Este oportună consolidarea cercetărilor asupra rolului apei în destabilizarea CBA și asupra căilor de limitare a producerii entropiei în sistemele alimentare. Se recomandă aplicarea metodelor instrumentale complementare (UV-Vis, HPLC, FTIR, electrochimie, analiză RGB) pentru monitorizarea integrității și activității funcționale a CBA în timp real.

Pentru industrie, se propune valorificarea rezultatelor științifice, brevetelor, privind microîncapsularea AGPNS, utilizarea biopolimerilor naturali și elaborarea produselor funcționale cu livrare țintită a CBA. Se recomandă dezvoltarea unor linii tehnologice pentru integrarea coloranților naturali de tip chinocalconic și a complexului cartamină-celuloză, capabile să înlocuiască aditivii sintetici în produsele lactate fermentate. Se încurajează proiecte pilot de cultivare și valorificare industrială a speciilor bogate în pigmenți și acizi grași esențiali, precum *Carthamus tinctorius* și *Linum usitatissimum*.

La nivel instituțional și național, se consideră necesară susținerea cercetării aplicative și a transferului tehnologic în domeniul alimentelor funcționale, inclusiv prin programe de finanțare orientate spre substituirea aditivilor sintetici cu compuși naturali și optimizarea proceselor de microîncapsulare. Se recomandă armonizarea cadrului normativ național cu politicile UE privind reducerea utilizării coloranților artificiali și stimularea producției de

ingrediente bioactive autohtone. Este oportună promovarea parteneriatelor între universități, institute de cercetare și industrie pentru aplicarea rezultatelor științifice în produse comerciale sigure și sustenabile, contribuind la creșterea competitivității sectorului alimentar din Republica Moldova.

În ansamblu, aceste recomandări conturează direcțiile de dezvoltare a tehnologiilor alimentare bazate pe controlul entropic al sistemelor alimentare și pe prolongarea funcționalității compușilor biologic activi.

Bibliografia selectivă:

1. STURZA R., GHENDOV-MOȘANU A. (editori): Ameliorarea calității alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară. Chișinău, Tehnica-UTM, 2023, 267 p. ISBN 978-9975-45-988-4.
2. TATAROV P.G. Chimia produselor alimentare. Chișinău, „MS-Logo”, 2017, 450p. ISBN 978-9975-4264-2-8.
3. GHENDOV-MOȘANU A. Compuși biologic activi de origine horticolă pentru alimente funcționale. 2018, Chișinău, Tehnica-UTM, 236 p. <https://repository.utm.md/handle/5014/15286>.
4. CHIRSANOVA A., CAPCANARI T., BOISTEAN A., COVALIOV E., RESITCA V., STURZA R. Behavior of Consumers in the Republic of Moldova Related to the Consumption of Trans Fat. *International Journal of Food Science, Nutrition and Dietetics*, . s.l. : 2020, vol. 9, no. 8, pp. 493-498. ISSN 2326-3350.
5. ZADOROJNĂI L., ZADOROJNĂI A. Procedeu de obținere a hialuronatului de sodiu, acidului hialuronic și complexului acid hialuronic-proteină. Patent MD, 3099, C08B 37/08, 2006.01.
6. 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*. s.l. : in relation to their cardiotonic potential. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj Napoca*, 2014, vol. 42, no. 1, pp. 9-18. DOI 10.15835/nbha4219270.
7. CHO M.H., PAIK Y.S., HAHN T.R. Enzymatic Conversion of Precarthamin to Carthamin by a Purified Enzyme from the Yellow Petals of Safflower. *Journal Of Agriculture And Food Chemistry*, 2000, 48, pp. 3917. <https://doi.org/10.1021/jf9911038>.
8. BOX G.E.P., HUNTER J.S., HUNTER W.G. *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*. 2nd Edition. Hoboken: Wiley, 2005. 655 p. ISBN 978 0471718130.
9. LI J., SHI C., SHEN D., HAN T., WU W., LYU L., LI W. Composition and antioxidant activity of anthocyanins and non anthocyanin flavonoids in blackberry from different growth stages. *Foods*, 2022, vol. 11, no. 18, article 2902. DOI 10.3390/foods11182902.
10. JACKSON C.R., RAJA P.M.V., PRAKASH S.A. Novel electrophoretic deposition device: Effects of alginate viscosity grade on deposition kinetics. *Journal of Biotechnology & Biomaterials*, 2012, suppl. 6, article S6 002. DOI 10.4172/2155 952X.S6 002.

11. KHAIR A.S., SQUIRES T.M. The influence of hydrodynamic slip on the mobility of a spherical colloidal particle. *Physics of Fluids*, 2009, vol. 21, no. 4, article 042001. DOI 10.1063/1.3116664.
12. ZELAZKO A. RGB colour model. *Encyclopedia Britannica*, 21 Oct. 2022. <https://www.britannica.com/science/RGB-colour-model>. Accesat 01.04.2023.
13. SAVCENCO (BUZESCU) A. Obținerea și utilizarea coloranților naturali din petale de șofrănel (*Carthamus tinctorius* L.) în tehnologia produselor alimentare. Teza de doctor în tehnică. Chișinău, UTM, 2024. 180p.
14. DELSHAD E., YOUSEFI M., SASANNEZHAD P., RAKHSHANDEH H., AYATI Z. Medical uses of *Carthamus tinctorius*: a comprehensive review from traditional medicine to modern medicine. *Electronic Physician*, 2018, vol. 10, no. 4, pp. 6672–6681. DOI 10.19082/6672.
15. OpenStax. *College Physics 2e*. Section 29.1 OPENSTAX. Quantization of Energy. <https://openstax.org/books/college-physics-2e/pages/29-1-quantization-of-energy>. Accessed 18.05.2025.
16. SAVCENCO A. Spectral and chromatographic characterisation of the yellow food dye from safflower. *Journal of Engineering Science*, 2022, vol. XXIX, no. 3, pp. 189–195. ISSN 2587-3474.
17. BENEUCI A., FURIA E., RUSSO N., MARINO, T. Complexation behaviour of caffeic, ferulic and p-coumaric acids towards aluminium cations: a combined experimental and theoretical approach. . s.l. : *New Journal of Chemistry*, 2017, vol. 41, pp. 5182–5190. DOI 10.1039/C7NJ00661F.
18. LUKYANOV S.M., KOBLIK A.V. Tautomeric equilibria and rearrangements involving phenols. In: RAPPOPORT Z. (ed.). *The Chemistry of Phenols*. Chichester: John Wiley & Sons, 2003, pp. 713–838. ISBN 978-0471497370.
19. GUREV A., DRAGANCEA V. *Chimie organică*. Chișinău: Tehnica-UTM, 2023, 160 p. ISBN 978-9975-64-359-7.
20. SASAKI M., TAKAHASHI K. Complete assignment of the ^1H and ^{13}C NMR spectra of carthamin potassium salt isolated from *Carthamus tinctorius* L. *Molecules*, 2021, vol. 26, no. 16, article 4953. DOI 10.3390/molecules26164953.
21. ERBAȘ S., MUTLUCAN M. Investigation of flower yield and quality in different color safflower genotypes. *Agronomy*, 2023, vol. 13, no. 4, article 956. DOI 10.3390/agronomy13040956.
22. TATAROV P. Physicochemical changes of walnut oil. In: *Modern Technologies in the Food Industry*. Chișinău, 1-3 nov. 2012. Vol II, pp. 192-197. ISBN 978-9975-87-428-1.
23. WILLIAMS C.A., CARLUCCI S.A. High dose DL α tocopherol acetate is detrimental to beta carotene levels and does not reduce oxidative stress in exercised horses. *Equine Veterinary Journal Supplement*, 2006, vol. 36, pp. 617–621. . s.l. : DOI 10.1111/j.2042-3306.2006.tb05614.x.
24. WANG X., CHEN Y., McCLEMENTS D.J., PENG D., CHEN H., XU S., DENG Q., GENG F. Regulation of Microlocalization of Antioxidants by Surfactant Micelles in O/W Emulsions. . s.l. : *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2024, vol. 72, no. 45, pp. 25306–25318. DOI 10.1021/acs.jafc.4c08855.
25. RADU O. Compoziții alimentare pe baza uleiului de nucă (*Juglans regia* L.) rezistente la degradări oxidative. Teza de doctor în tehnică. Chișinău, UTM, 2020. – 150p. <http://www.cnaa.md/thesis/56546/>. Accesat 02.01.26.

26. ARELLANO M., NORTON I.T., SMITH P. In: TALBOT G. Chapter 10. Specialty Oils and Fats in Margarines and Low-Fat Spreads, pp 241-270. In: Talbot, G., Ed., Specialty Oils and Fats in Food and Nutrition, Elsevier, 2015. DOI 10.1016/B978-1-78242-376-8.00010-7.
27. WILLIAMS C., BUTTRISS J. Improving the Fat Content of Foods. Woodhead Publishing, 2006, pp. 560. ISBN: 1-85573-965-8.
28. RADU O. Peculiarities of walnut oil state in some food emulsions. Journal of Engineering Science. 2020, Vol. XXVII, no. 1, pp. 69-74. ISSN: 2587-3474.
29. HARRIS J.M., HIRST J.L., MOSSINGHOFF M.J. Combinatorics and Graph Theory. 2nd Edition. Springer, 2008. 381 p. ISBN 978-0-387-79711-3.
30. GOST 32261–2013. Maslo slivochnoe. Tekhnicheskie usloviya. Moscow: Standartinform, 2015. (Standard interstatal).
31. DRAGET K., SMIDSRØD O., SKJÅK-BRÆK G. In: STEINBÜCHEL A., RHEE S.K. (eds.). Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry: Properties, Production, and Patents. . s.l. : Wiley-VCH, 2005, pp. 1-30. ISBN 978-3-527-31345-7. https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527313451_c01.pdf. Accesat 01.02.26.
32. BAERLE A., GUȚANU V. - Procedeu de obținere a colorantului roșu din materie primă vegetală. - Brevet de invenție MD-2796 / BOPI, 2005, No. 6. – p.37.
33. SAITO K., FUKUSHIMA A. On the mechanism of the stable red color expression of cellulose-bound carthamin. Food Chemistry, 1988, vol. 29, no. 3, pp. 161-175. DOI 10.1016/0308-8146(88)90130-6.
34. WOHLERT M., BENSELFELT T., WÄGBERG L., FURO I., BERGLUND L.A., WOHLERT J. Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything. Cellulose, 2022, vol. 29, pp. 1-23. DOI 10.1007/s10570-021-04325-4.
35. BUSZEWSKI B., NOGA S. Hydrophobicity scales and retention behavior in reversed-phase liquid chromatography. Analytical Chemistry, 2012, vol. 84, no. 2, pp. 1099–1106. DOI 10.1021/ac202573a.
36. HAYNES W.M. (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 97th ed. Boca Raton: CRC Press, 2016. ISBN 978-1-4987-5429-3.
37. BAERLE A.V., GUTSANU V.L., MAKAR A.V., ROSHKA I.G. Vliyanie razlichnykh faktorov na kislotno-spirovoy sinergizm desorbtsii antotsianov iz sul'fokationita. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 2005, vol. 79, no. 7, pp. 1300–1304. ISSN 0044-4537.
38. 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.
39. MITANI E., OZAKI Y., SATO H. Two types of CO···HO H bonds and OH···OH H bonds in PVA/PMMA blends studied by IR spectroscopy. Polymer, 2022, vol. 246, article 124725. DOI 10.1016/j.polymer.2022.124725.
40. DAI Y., VERPOORTE R., CHOI Y. Natural deep eutectic solvents providing enhanced stability of natural colorants from safflower. Food Chemistry, 2014, vol. 159, pp. 116-121. DOI 10.1016/j.foodchem.2014.02.155.
41. SANDULACHI E. Activitatea apei în produsele alimentare. Chișinău: Tehnica-UTM, 2020. 208 p. ISBN 978-9975-45-622-7.
42. MOKRZYCKI W., TATOL M. Colour difference ΔE - a survey. Machine Graphics and Vision, 2011, vol. 20, no. 4, pp. 383-411. ISSN 1230-0535.

43. XI E., VENKATESHWARAN V, LI L., REGO N. , PATEL A.J. , GARDE S. . s.l. : Hydrophobicity of proteins and nanostructured solutes is governed by topographical and chemical context. Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA, 2017, vol. 114, no. 51, pp. 13345-13350. DOI 10.1073/pnas.1700092114.
44. RUBINSTEIN M., COLBY R.H. Polymer Physics. Oxford: Oxford University Press, 2003, 454 p. ISBN 978-0-19-852059-7.
45. MASUELLI M.A., ILLANES C.O. Review of the characterization of sodium alginate by intrinsic viscosity measurements. Comparative analysis between conventional and single point methods. s.l. : International Journal of Biomaterials Science and Engineering, 2014, vol. 1, no. 1, pp. 1-11. <https://www.researchgate.net/publication/272785338>. Accesat 20.01.26.
46. ZHANG W., SHI L., LIU Y., MENG X., XU H., XU Y., LIU B., FANG X., LI H.B., DIN T. Supramolecular interactions via H-bonding contributing to citric-acid-derived carbon dots with high quantum yield and sensitive photoluminescence. . s.l. : RSC Advances, 2017, vol. 7, pp. 20345-20353. DOI 10.1039/C7RA02160G.
47. MARFIL P.H.M., PAULO B.B., ALVIM I.D., NICOLETTI V.R. Production and characterization of palm oil microcapsules obtained by complex coacervation in gelatin/gum Arabic. Journal of Food Processing Engineering, 2018, vol. 41, no. 4, e12673. s.l. : DOI 10.1111/jfpe.12673.
48. STURZA R., VEREJAN A., HARITONOV S., MUNTEANU D., COVACI E., SCUTARU I.U., DRUȚĂ R., SUBOTIN I.U., GUREV A., DRAGANCEA V., DRUȚĂ V., BAERLE A. Chimia aplicată pentru ingineri. Chișinău: Tehnica UTM, 2021. 356 p. ISBN 978-9975-45-698-2.
49. SATO A.C.K., ZAGATTO POLASTRO M., DE FIGUEIREDO FURTADO G., LOPES CUNHA R. Gelled double-layered emulsions for protection of flaxseed oil. Food Biophysics, 2018, vol. 13, pp. 316-323. DOI 10.1007/s11483-018-9537-4.
50. ZADOROJNĂI L., ZADOROJNĂI A. Hyaluronic acid: obtaining, properties and application. Chemistry Journal of Moldova, 2012, vol. 7, no. 2, pp. 57–66. ISSN 1857-1727.
51. SHINDE U.A., NAGARSENKER M.S. Characterization of gelatin–sodium alginate complex coacervation system. Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 2009, vol. 71, no. 3, pp. 313-317. DOI 10.4103/0250-474X.56033.
52. STEFANET M. Anatomia omului. Vol. 2. Chișinău, USMF, CEP Medicină, 2008, 524 p. ISBN 978-9975-915-72-4.
53. BELITZ H.-D., GROSCH W., SCHIEBERLE P. Food Chemistry. 4-th edition. Springer-Verlag, 2009, 1070 p. DOI 10.1007/978-3-540-69934-7.
54. PEYRON M.A., MISHELLANY A., WODA A. Particle size distribution of food boluses after mastication of six natural foods. Archives of Oral Biology, 2004, vol. 49, no. 5, pp. 425-435. DOI 10.1177/154405910408300713.
55. BIEHLER E., MAYER F. et al. Comparison of 3 spectrophotometric methods for carotenoid determination. . s.l. : Journal of Food Science, 2010, vol. 75, no. 1, pp. C55-C61. DOI 10.1111/j.1750-3841.2009.01417.x.
56. MÜLLER H. Die tägliche Aufnahme von Carotinoiden aus Gesamtnahrungsmitteln und die Carotinoidgehalte ausgewählter Gemüse- und Obstarten. Zeitschrift für Ernährungswissenschaft, 1996, vol. 35, no. 1, pp. 45-50. DOI 10.1007/BF01612027.

57. BEJAN A. *Advanced Engineering Thermodynamics*. 4-th edition. Wiley, 2016, 800 p. ISBN 978-1-119-05209-8.
58. DINCER I., ROSEN M.A. *Exergy: Energy, Environment and Sustainable Development*. Elsevier, 2012, 576 p. ISBN 9780080970905.
59. RONCO C., BELLOMO R., KELLUM J.A., RICCI Z. *Critical Care Nephrology*. 3rd edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. 1411 p. ISBN 978-0-323-44942-7.
60. NAKAGAKI T., YAMADA H., TÓTH Á. Maze-solving by an amoeboid organism. *Nature*, 2000, vol. 407, no. 6803, p. 470. DOI 10.1038/35035159.
61. LUCIA U. Entropy generation and cell growth with comments for a thermodynamic anticancer approach. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 2014, vol. 406, pp. 107-118. DOI 10.1016/j.physa.2014.03.053.
62. LV Y., CHU Y., ZHOU P., MEI J., XIE J. Effects of different freezing methods on water distribution, microstructure and protein properties of cuttlefish during frozen storage. *Applied Sciences*, 2021, vol. 11, no. 15, article 6866. DOI 10.3390/app11156866.
63. CUVÉLIER M.E., SOTO P., COURTOIS F., BROUYART B., BONAZZI C. Oxygen solubility measured in aqueous or oily media by a method using a non-invasive sensor. *Food Control*, 2017, vol. 73, Part B, pp. 1466-1473. DOI 10.1016/j.foodcont.2016.11.008.
64. BHUNIA K., SABLANI S.S., TANG J., RASCO B. Non-invasive measurement of oxygen diffusion in model foods. *Food Research International*, 2016, vol. 89, no. 1, pp. 161-168. DOI 10.1016/j.foodres.2016.07.015.
65. LADHA-SABUR A., BAKALIS S., FRYER P.J., LOPEZ-QUIROGA E. Mapping energy consumption in food manufacturing. *Trends in Food Science & Technology*, 2019, vol. 86, pp. 270-280. DOI 10.1016/j.tifs.2019.02.034.
66. MONFORTI-FERRARIO F., DALLEMAND J., PINEDO PASCUAL I., MOTOLA V., BANJA M. et al. Energy use in the EU food sector. State of play and opportunities for improvement. Publications Office of the EU, 2015, 172 p. DOI 10.2790/158316.
67. FERREIRA S., NICOLETTI V.R. Use of a tubular heat exchanger to achieve complex coacervation in a semi-continuous process: Effects of capsules curing temperature and shear rate. *J. Food Engineering*, 2021, vol. 310, article 110698. DOI 10.1016/j.jfoodeng.2021.110698.
68. BOUVIER J.M., CAMPANELLA O.H. *Extrusion Processing Technology: Food and Non-Food Biomaterials*. Wiley-Blackwell, 2014. 544 p. ISBN 978-1-118-54172-2.
69. MUJUMDAR A.S. *Handbook of Industrial Drying*. 4th ed. Boca Raton: CRC Press, 2014. 1348 p. DOI 10.1201/b17208.
70. KUDRA T., MUJUMDAR A.S. *Advanced Drying Technologies*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. 438 p. DOI 10.1201/9781420073898.
71. RATTI C. Chapter 3: Freeze drying for food powder production. In: (Es.) BHANDARI B., BANSAL N., ZHANG M., SCHUCK P. *Handbook of Food Powders*. Woodhead Publishing, 2013. pp. 57-84. DOI 10.1533/9780857098672.1.57.
72. PISANO R., FISSORE D., BARRESI A.A. Quality by Design in the Secondary Drying Step of a Freeze-Drying Process. *Drying Technology*. 2012, vol. 30, no. 11-12, pp. 1307-1316. DOI 10.1080/07373937.2012.704466.

73. SCHROEN K., BERTON-CARABIN C., RENARD D., MARQUIS M., BOIRE A., COCHEREAU R., AMINE C., MARZE S. Droplet microfluidics for food and nutrition applications. *Micromachines*, 2021, vol. 12, no. 8, article 863. DOI 10.3390/mi12080863.

74. INTELWASTES. Ghid de bune practici «Utilizarea complexă a tescovinei de struguri, mere și alte deșeuri agroindustriale». Chișinău: UTM; Iași: UȘV, 2021, 61 p. . s.l. : <https://intelwastes.utm.md/wp-content/uploads/2022/02/Ghid-de-bune-practici-Intelwastes.pdf>. Accesat 28.04.25.

* LUCRĂRILE AUTORULUI , REFERITOARE LA TEZA (TOTAL 49)

Monografii (1):

1. BAERLE A. Prolongarea funcționalității compușilor biologic activi în compozițiile alimentare. Chișinău, Tehnica UTM, 2023. 177 p. ISBN 978-9975-45-950-1.

Capitole în monografii colective (4):

2. SANDU Iu., SAVCENCO A., BAERLE A., TATAROV P., MACARI A. Capitolul II: „Stabilizarea proprietăților senzoriale și activității biologice a substanțelor biologice active din compoziții alimentare”, pp. 34-57. In: STURZA R., GHENDOV-MOȘANU A. (eds.). Ameliorarea calității alimentelor prin biotehnologie și inginerie alimentară. Chișinău: Tehnica UTM, 2023, 267 p.

3. GUREV A., CEȘKO T., BAERLE A., DRAGANCEA V., GHENDOV-MOȘANU A., STURZA R., NETREBA N., BOEȘTEAN O., HARITONOV S. Cap. III. Valorificarea substanțelor biologice active și a biopolimerilor din deșeuri agroindustriale. pp. 58-88. – ibidem.

4. BULGARU V., CUȘMENCO P., POPESCU L., CEȘKO T., SAVCENCO A., BAERLE A., ȚARNA R., MACARI A., STURZA R., GHENDOV-MOȘANU A., SANDULACHI A., GUREV A. et al. Cap. VI: „Tehnologii de fabricare a produselor lactate fermentate cu adaosuri vegetale”. pp. 136-172. – ibidem.

5. GHENDOV-MOȘANU A., SANDU I., MAZUR M., BANTEA V., BAERLE A., CRISTEA E., STURZA R.. Cap. VIII. Substituirea coloranților sintetici în produse de cofetărie cu extracte și pulberi vegetale. pp. 203-229. – ibidem.

Articole în reviste indexate internaționale - ISI, WoS, Scopus (5):

6. BULGARU V., GUREV A., BAERLE A., DRAGANCEA V., BALAN G., COJOCARI D., STURZA R., SORAN M.L., GHENDOV MOȘANU A. s.l. : Phytochemical, antimicrobial, and antioxidant activity of different extracts from frozen, freeze dried, and oven dried jostaberries grown in Moldova. *Antioxidants*, 2024, vol. 13, no. 8, article 890. DOI 10.3390/antiox13080890.

7. GUREV A., DRAGANCEA V. , BAERLE A. , NETREBA N., BOESTEAN O., HARITONOV S., GAINA B. Properties of Winemaking by-Products of Feteasca Neagra Grape Seeds. *Chemistry Journal of Moldova*. 2022, vol. 17, nr. 2. p. 50-61.

8. BAERLE A., SAVCENCO A., TATAROV P., FETEA F., IVANOVA R., RADU O. Stability limits of a red Carthamin–cellulose complex as a potential food colourant. *Food & Functions*, 2021 (2), pp. 8037-8043.

9. BAERLE A., DIMOVA O., URUMOGLOVA I., TATAROV P., ZADOROJNAI L. Phase Diagram of Gelatine-Polyuronate Colloids: its Application for

Microencapsulation and Not Only. Chemistry Journal of Moldova, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 97-105. . s.l. : ISSN 1857-1727.

10. BAERLE A., DIMOVA O., ZADOROJNAI L., TATAROV P. et al. Electrophoresis of oil-containing edible microcapsules with protein–polyuronic shells. Ukrainian Food Journal, 2014, vol. 3, no. 2, pp. 211-217. ISSN 2304-974X.

Reviste, recunoscute de ANACEC - Open Acces, DOAJ, EBSCO (8)

11. BANTEA-ZAGAREANU V., SANDU Iu., BAERLE A., TATAROV P. Quality assessment of the toffee with sweeteners and dye from walnut septum or kernel's pellicle. Journal of Engineering Science, 2023, vol. 30, no. 2, pp. 144-157. ISSN 2587-3474.

12. POPESCU L., GHENDOV MOȘANU A., BAERLE A., SAVCENCO A., TATAROV P. Color stability of yogurt with natural yellow food dye from *Carthamus tinctorius* L.. Journal of Engineering Science, 2022, vol. 29, no. 1, pp. 142–150. DOI 10.52326/jes.utm.2022.29(1).13.

13. BAERLE A. Microencapsulation of functional components in the food technology: partially optimistic view. Journal of Engineering Science, 2021, vol. 28, no. 3, pp. 139-157. ISSN 2587-3474.

14. BAERLE A., TATAROV P., SANDU Iu. Polyphenols and naphthoquinones extraction from walnut pellicula: the impact on kernels quality. Journal of Engineering Science, 2020, vol. 27, no. 2, pp. 145-153. ISSN 2587-3474.

15. RADU O., BAERLE A., TATAROV P., POPESCU L. Factors, that determine the shelf life of a butter-like spread, based on walnut oil. Journal of Engineering Science, 2019, vol. 26, no. 3, pp. 119-124. . s.l. : ISSN 2587-3474.

16. DIMOVA O., BAERLE A. Formation of Microcapsule's Biopolymeric Shells: Electrochemical Aspects. Journal of Engineering Science, 2018, vol. 2, no. 1, pp. 90–94. ISSN 2587-3474.

17. DIMOVA O.V., BAERLE A.V., TATAROV P.G., KIRITSA E.N. Fortification of fermented milk products with microencapsulated beta-carotene. Dairy Industry, 2013, no. 9, pp. 42-43. ISSN 1019-8946.

18. STARODUBTSEV S.I., BAERLE A.V., BRESTECHKO A.L., MAKARI A.V. s.l. : Spectrophotometric modelling of greenhouse films properties. Meridian Ingineresc, 2010, vol. 2, pp. 29–31. ISSN 1683-853X.

Alte reviste de peste hotare (2):

19. POPOVICI C., BAERLE A., TATAROV P. Biochemical aspects of walnut dairy-free milk. Proceedings of University of Ruse, 2017, vol. 56, book 10.2, pp. 28-33. ISSN 1311-3321.

20. BAERLE A., POPOVICI C., RADU O., TATAROV P. Effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of cold pressed walnut oil. Journal of Food and Packaging Science, Techniques and Technologies, 2016, no. 9, pp. 19–24. ISSN 1314-7420.

Conferințe internaționale peste hotare (8):

21. BAERLE A., SANDU Iu., MACARI A., RADU O. Three-step strategy for obtaining of biologically active substances and functional biopolymers from oilseed pomaces. OPROTEH 2021, Bacău, 25-27 May. Book of abstracts, p.72.

22. BAERLE A., TATAROV P., SANDU Iu., STURZA R., MACARI A. Process for obtaining dietary fiber from flaxseed pomace. In: European Exhibition of Creativity and Innovation: Proceedings of the 13th ed. EUROINVENT, Iasi, 2021, pp. 169-170. ISSN 2601-4564.
23. SANDU Iu., BAERLE A., FETEA F., STURZA R. Biopolymeric composition of the walnut kernels' pellicle. ModTech International Conference: Modern Technologies in Industrial Engineering, 2021, 23-26 June, Online edition. Iași. Book of abstracts, p. 107. . s.l. : ISSN 2286-4369.
24. SANDU Iu., BAERLE A., RANGA F., RUGINA D., PINTEA A., PATRAȘ A. Some identified biologically active compounds from the walnut kernel's pellicle: wastes? . s.l. : Proceedings of the 10th International Symposium Euro-Aliment 2021, 7-8 Oct. 2021, Galați: Book of Abstracts, p. 56. ISSN 1843-5114.
25. BAERLE A., TATAROV P., SANDU Iu., STURZA R., MACARI A. Process for obtaining dietary fiber from flaxseed pomace. In: European Exhibition of Creativity and Innovation: Proceedings of the 13th ed. EUROINVENT, Iasi, 2021, pp. 169-170. ISSN 2601-4564.
26. SAVCENCO A., BAERLE A., TATAROV P., MACARI A., RUGINA D., RANGA F. Chalchonic profile of yellow food powder-form pigment, obtained from safflower petals. Euro-Aliment 2021, Galați, România. p. 56.
27. POIANȘCHII V., OLARI S., BAERLE A. Arabinoxylan – basic polysaccharide of flax seeds. In: 83rd International Scientific Conference “Youth Scientific Achievements to the 21st Century Nutrition Problem Solution”, Kiyv, 5–6 April 2017. s.l. : Abstracts, Part 1, p. 32.
28. BAERLE A., DIMOVA O., ZADOROZHNYA L., DRUTSE R. Matematicheskie modeli ustoychivosti betanina v rastvorakh VMS. Tezisy VIII Mezhdunarodnoi Konferentsii «Tekhnica i Tekhnologii Pishchevykh Proizvodstv», Mogilev, 2011, vol. 2, p. 7. ISBN 978-985-6979-16-9.

Conferințe internaționale în Republica Moldova (7):

29. BAERLE A., TATAROV P., STURZA R. Entropy (negentropy) control as the condition for intelligent valorisation of food raw materials. International Conference „Intelligent Valorisation of Agro-Food Industrial Wastes”. . s.l. : 7-8 october 2021, Chișinău, „MS Logo”, p. 18. ISBN 978-9975-3464-2-9.
30. RADU O., BAERLE A., TATAROV P., POPOVICI C. Aggregative stability of emulsions containing walnut oil. Proceedings of the International Conference „Modern Technologies in the Food Industry (MTFI)”, Chișinău, 18-20.10.2018, pp. 230-231. ISBN 978-9975-87-428-1.
31. VEREJAN A., BAERLE A., TATAROV P., MITINA T. Dynamics of Walnuts Huy and Rehydration, ibidem pp. 236-237.
32. SAVCENCO A., BAERLE A., IVANOVA R., TATAROV P.. Regression Analysis of Carthamin Extraction from Safflower. ibidem, pp. 243-244.
33. SURCHICEANU Olga, BAERLE Alexei, STURZA Rodica. Flax Seed Texture Agents for the Production of Functional Foods. ibidem, p. 284.
34. GORNEȚ V., BAERLE A., TATAROV P., SUBOTIN Iu. Influence of composition and heat treatment on technological parameters of liver pate. Modern Technologies in the Food Industry, MTFI 2016, Chișinău: UTM, 2016, pp. 190-193.

35. MACARI A., ILI V., BAERLE A., MARDAR M. Raw-dried salami: influence of initial composition for acceleration of drying. Proceedings of 3-rd International Conf. "Modern Technologies In The Food Industry". Chişinău, UTM, 2016. pp. 225-228. <http://repository.utm.md/handle/5014/6979>.

Conferințe naționale (5):

36. RADU O., BAERLE A., MIJA N., ROȘCA I. Particularitățile spectrale ale uleiurilor vegetale fortificate cu substanțe biologice active naturale. s.l. : Conferința Tehnico Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, Chişinău: Tehnica UTM, 2014, vol. 2, pp. 73–76. ISBN 978-9975-45-208-3.

37. BAERLE A., DIMOVA O., DRAGANCEA V. et al. Noile utilizări ale betaninei – colorantului principal din Sfecla Roșie (*Beta Vulgaris L.*). Conf. Șt. Colab, Doct. și Stud. UTM, 2012. - p. 8-9. ISBN 978-9975-45-208-3.

38. YUKAL'CHUK Yu., BAERLE A., DIMOVA O., FULGER D. Optimizatsiya sostava zhidkikh sred dlya polucheniya zhirosoderzhashchikh mikrokapsul. Conferința UTM, Chişinău, 2011, vol. 2, pp. 97–99. ISBN 978-9975-45-208-3.

39. ZADOROJNĂI L., VEREJAN A., BAERLE A., GHEȚIU M., ZADOROJNĂI A. Influența acidului hialuronic asupra stabilității unor coloranți roșii naturali. Conferința Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților UTM, 17–19 November 2010, pp. 126–128.

40. BAERLE A., MEREUȚA O., MACARI A., STURZA R. et al. Planirovanie i tekhnika spektral'nogo eksperimenta UV VIS dlya polikomponentnykh i difaznykh model'nykh sistem. Conferința Științifică Colaboratori, Doctoranzi și Studenți UTM, 2007, pp. 126–127. s.l. : ISBN 978-9975-45-208-3.

Brevete de invenție (9):

41. POPESCU L., SAVCENCO A., BAERLE A., TATAROV P., GHENDOV-MOȘANU A., STURZA R., PATRAȘ A. Procedeu de fabricare a iaurtului. MD-1625, BOPI 2023 (1).

42. SAVCENCO A., BAERLE A., TATAROV P. et al. Procedeu de obținere a colorantului roșu în formă de pulbere din petale. MD-1609. BOPI 2022 (3).

43. BAERLE A., TATAROV P., SANDU IU. Procedeu de eliminare a compușilor fenolici și naftochinonelor din pielița miezului de nuci. MD-1566. BOPI 2021 (10).

44. BAERLE A., TATAROV P., SANDU IU., STURZA R. et al. Procedeu de obținere a fibrelor alimentare din șrotul de semințe de in. MD-1509 BOPI, 2021 (3).

45. SAVCENCO A., BAERLE A., TATAROV P., IVANOVA R. Process for producing dyes from Safflower petals. MD-1453, BOPI 2020 (8).

46. RADU O., POPESCU L., TATAROV P., BAERLE A. UTM, MD (titular). Procedeu de obținere a amestecului de grăsimi tartinabile pe bază de smântână dulce. MD-1281. BOPI 2018 (9).

47. DIMOVA O., BAERLE A., TATAROV P., VEREJAN A. Procedeu de obținere a alginatilor din alge brune. MD-669. BOPI 2013 (8).

48. BAERLE A., TATAROV P., DIMOVA O. et al. Process for microencapsulation of food and cosmetic oil compositions. MD-557, BOPI 2012 (11).

49. BANTEA-ZAGAREANU V., BAERLE A., LUPASCO A. - Procedeu de obținere a inulinei din rădăcini de plante din familia Asteraceae. MD-456. BOPI 2011 (12).