

UNIVERSITATEA TEHNICĂ A MOLDOVEI

Cu titlul de manuscris

C.Z.U.:

637.344.8:577.112:66.087:544.6(043.3)

PALADII IRINA

**FRAȚIONAREA PROTEINELOR SERICE LA ELECTROACTIVAREA
ZERULUI**

253.05. Procese și Aparate în Industria Alimentară

Teză de doctor în științe inginerești

Conducător științific:

ȚISLINSKAIA Natalia
dr., conf. univ.

BOLOGA Mircea,
acad., dr. hab., prof. univ

BERNIC Mircea,
dr. hab., prof. univ

Comisia de îndrumare:

STURZA Rodica
m. c. AȘM, dr. hab, prof. univ.

GUȚU Marin
dr., conf. univ.

VRABIE Elvira
dr.,

Autor:

PALADII Irina

CHIȘINĂU 2026

© Paladii Irina, 2026

CUPRINS

ADNOTARE	5
АННОТАЦИЯ	6
ANNOTATION	7
LISTA TABELELOR	8
LISTA FIGURILOR	9
LISTA ABREVIERILOR	15
INTRODUCERE	16
1. ELECTROACTIVAREA ZERULUI – METODĂ SUSTENABILĂ, CONCEPȚIE, PROCESARE, UTILIZARE ȘI BENEFICII	23
1.1. Caracterizarea tipurilor de zer, descrierea compoziției chimice și principalelor fracții constitutive	23
1.1.1. Caracterizarea tipurilor de zer	24
1.1.2. Compoziția chimică a zerului	25
1.1.3. Frațiile proteice ale zerului	26
1.2. Mecanisme de agregare a PSZ și de izomerizare a lactozei în lactuloză	31
1.2.1. Acțiunea temperaturii, a pH-ului și a salinizării asupra proteinelor din zer	31
1.2.2. Mecanisme de izomerizare a lactozei în lactuloză.	38
1.3. Metode de procesare a zerului	39
1.4. Valoarea biologică și nutritivă a produselor obținute din zer, utilizarea lor și beneficiile pentru sănătate	44
1.4.1. Caracterizarea produselor proteice obținute din zer	44
1.4.2. Proprietățile funcționale și nutriționale ale PSZ și ale produselor proteice din zer	47
1.4.3. Valoarea biologică, nutrițională și beneficiile pentru sănătate a PSZ	50
1.5. Concluzii la capitolul 1	52
2. MATERIALE ȘI METODE	54
2.1. Materiale utilizate pentru cercetare	54
2.1.1. Caracterizarea zerului	54
2.2. Modelele experimentale ale electrolizoarelor cu diafragmă	54
2.3. Metodologia de obținere a concentratelor proteice minerale	56
2.4. Metode fizico-chimice și biochimice pentru determinări analitice	58
2.4.1. Reagenți și consumabile	61
2.5. Prelucrarea statistică a datelor experimentale	62
2.6. Concluzii la capitolul 2	63
3. STABILIREA REGIMURILOR OPTIME LA ELECTROACTIVAREA PRODUSELOR LACTATE SECUNDARE CU EXTRAGEREA PROTEINELOR SERICE ÎN CONCENTRATE PROTEICE MINERALE	64
3.1. Electroactivarea zerului în regim periodic	64
3.1.1. Caracterizarea parametrilor electrici la electroactivarea în regim periodic	65
3.1.2. Caracterizarea parametrilor termici la electroactivarea în regim periodic a diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare	69
3.1.3. Caracterizarea parametrilor fizico-chimici la electroactivarea în regim periodic a diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare	72
3.1.4. Caracterizarea parametrilor biochimici la electroactivarea în regim periodic a diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare	76
3.2. Electroactivarea în regim continuu	80
3.2.1. Caracterizarea parametrilor electrici la electroactivarea în regim continuu	81
3.2.2. Caracterizarea parametrilor termici la electroactivarea zerului în regim continuu	83
3.2.3. Caracterizarea parametrilor fizico-chimici la electroactivarea zerului în regim continuu	84
3.2.4. Caracterizarea parametrilor biochimici la electroactivarea zerului în regim continuu	85
3.3. Concluzii la capitolul 3	88

4. ELECTROFRAȚIONAREA PROTEINELOR SERICE A ZERULUI ȘI ASPECTELE DE FORMARE A COMPLECȘILOR PROTEICI	90
4.1. FraȚionarea proteinelor serice la electroactivare	90
4.1.1. ElectrofracȚionarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în regim periodic	91
4.1.1.1. FraȚionarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în electrolizorul EDP-2	91
4.1.1.2. FraȚionarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în electrolizorul EDP-4	99
4.1.1.3. FraȚionarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în electrolizorul EDC-3	103
4.1.1.4. FraȚionarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în electrolizorul EDC-pilot	108
4.1.2. ElectrofracȚionarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în regim continuu	118
4.1.2.1. FraȚionarea proteinelor serice la electroactivarea în regim continuu de refulare a zerului în electrolizorul EDP-2	118
4.1.2.2. FraȚionarea proteinelor serice la electroactivarea în regim continuu de refulare a zerului în electrolizorul EDC-3	119
4.2. Aspectele de formare a complecșilor proteici la electroactivarea zerului	122
4.2.1. Extragerea β -lactoglobulinei la electroactivarea zerului	123
4.2.2. Extragerea α -Lactalbuminei la electroactivarea zerului	124
4.2.3. Extragerea cazeinelor la electroactivarea zerului	125
4.2.4. Extragerea proteinelor înalt moleculare la electroactivarea zerului	126
4.3. Valoarea biologică a concentratelor proteice minerale obținute la electroactivarea zerului	127
4.4. Elaborarea electrolizorului cu fisuri	129
4.5. Schema tehnologică a procesului de obținere a concentratului proteic mineral și a zerului deproteinizat	131
4.6. Concluzii la capitolul 4	132
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	136
BIBLIOGRAFIE	140
ANEXE	170

ADNOTARE

Paladii Irina: "Fraționarea proteinelor serice la electroactivarea zerului", teză de doctor în științe ingineresti, Chișinău, 2026

Structura tezei: constă din introducere, 4 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie cu 343 titluri, 5 anexe. Textul de bază conține 117 pagini, inclusiv 114 figuri și 20 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 52 lucrări științifice.

Cuvinte-cheie: electroactivare, electrofracționare, electrolizoare, produse lactate secundare, zer, proteine din zer, fracții proteice.

Scopul lucrării: constă în elaborarea procedurii non-rezidual, ecologic, de fracționare a proteinelor serice recuperate în concentrate proteice minerale la electroactivarea produselor lactate secundare, stabilirea regimurilor optime, aspectelor de fracționare a proteinelor serice și elaborarea electrolizorului cu diafragmă pentru electroactivarea zerului.

Obiectivele specifice sunt: studiul procedurilor și metodelor de tratare și fracționare a proteinelor serice din produse lactate secundare, argumentarea selectării metodei de electroactivare a diferitor tipuri de zer; stabilirea regimurilor optime de procesare la electroactivarea produselor lactate secundare (forma geometrică a electrolizoarelor și parametri tehnici și tehnologici; densitatea curentului electric; voltajul; consumul specific de energie pe o unitate de volum; regimul de refulare a lichidului de lucru (zerului) și a lichidului secundar; durata de procesare; valorile pH și a potențialului redox (E, mV); temperatura; determinarea gradului de extragere a fracțiilor proteice în concentrate proteice minerale (CPM)); stabilirea aspectelor de formare a complexilor proteici în funcție de proprietățile proteinelor serice din zer, recuperate în CPM, elucidarea particularităților de fracționare a lor la diferite regimuri de electroactivare a zerului și determinarea valorii biologice a concentratelor proteice minerale, obținute la electroactivarea zerului; elaborarea electrolizorului cu diafragmă, destinat obținerii CPM îmbogățite cu anumite fracții proteice.

Noutatea și originalitatea științifică: constă în stabilirea influenței regimurilor de electroactivare, inclusiv a parametrilor constructivi și geometrici a electrolizoarelor, pentru elaborarea electrolizorului cu fisuri, ce asigură procesarea non-reziduală, ecologică, de fracționare a proteinelor serice ale zerului la recuperarea în concentrate proteice minerale, simultan cu izomerizarea lactozei în lactuloză.

Rezultatele obținute care contribuie la soluționarea problemei științifice importante: a fost elaborat procedeul de fracționare a proteinelor serice la electroactivarea zerului și stabiliți parametri optimi precum și regimurile de procesare, care permite obținerea concentratelor proteice minerale, îmbogățite cu anumite fracții proteice, simultan cu electroizomerizarea lactozei în lactuloză. A fost demonstrată experimental fracționarea diferențiată a proteinelor serice.

Semnificația teoretică: în premieră au fost stipulate aspectele fracționării proteinelor serice la electroactivarea produselor lactate secundare în dependență de tipul zerului procesat, forma geometrică și parametri tehnici a electrolizoarelor elaborate, regimurile de tratare (densitatea curentului electric și regimul de refulare a lichidului de lucru și a celui secundar).

Valoarea aplicativă: a fost elaborat: procedeul de fracționare a proteinelor serice la electroactivarea zerului și identificarea parametrilor optimi a regimurilor de procesare; "Electrolizorul cu fisuri" cu parametri tehnici optimizați; schema-bloc de obținere a concentratului proteic mineral și zerului deproteinizat, ce conține lactuloză izomerizată. Au fost obținute 3 brevete de invenție.

АННОТАЦИЯ

Паладий Ирина: «Фракционирование сывороточных белков при электроактивации молочной сыворотки», диссертация на степени доктора инженерных наук, Кишинев, 2026.

Структура диссертации: состоит из введения, 4 глав, выводов и рекомендаций, библиография в 343 наименованиях, 5 приложения. Основной текст содержит 117 страниц, в том числе 114 рисунков и 20 таблицы. Полученные результаты опубликованы в 52 научных статьях.

Ключевые слова: электроактивация, электрофракционирование, электролизеры, вторичные молочные продукты, молочная сыворотка, сывороточные белки, белковые фракции.

Цель работы: разработка безотходного, экологического процесса фракционирования сывороточных белков, извлеченных в белково-минеральные концентраты (БМК) при электроактивации вторичных молочных продуктов, установление оптимальных режимов, аспектов фракционирования сывороточных белков и разработка диафрагменного электролизера для электроактивации молочной сыворотки (МС).

Задачи работы: изучение процессов и методов обработки и фракционирования сывороточных белков из вторичных молочных продуктов, обоснование выбора процесса электроактивации различных видов МС; определение оптимальных режимов обработки для электроактивации вторичных молочных продуктов: геометрической формы электролизеров и технико-технологических параметров; плотности электрического тока; напряжения; удельного расхода энергии на единицу объема; режима подачи рабочей жидкости (МС) и вторичной жидкости; продолжительности обработки; значения рН и окислительно-восстановительного потенциала (Е, мВ); температуры; определения степени извлечения белковых фракций в БМК; выявления аспектов образования белковых комплексов в зависимости от свойств сывороточных белков, извлеченных в БМК и обоснование их фракционирования при различных режимах электроактивации МС; определение биологической ценности, полученных БМК при электроактивации МС; разработка диафрагменного электролизера, предназначенного для получения белково-минеральных концентратов, обогащенных определенными белковыми фракциями.

Научная новизна и оригинальность: заключается в выявлении влияния режимов электроактивации, в том числе конструктивных и геометрических параметров электролизеров, для разработки электролизера с щелями, обеспечивающего безотходную, экологичную переработку молочной сыворотки и фракционирования сывороточных белков при их извлечении в БМК и одновременной изомеризацией лактозы в лактулозу.

Основные результаты: Разработан процесс фракционирования сывороточных белков при электроактивации МС и установлены оптимальные параметры и режимы обработки, позволяющие получать белковые концентраты, обогащенные определенными белковыми фракциями, одновременно с электроизомеризацией лактозы в лактулозу. Экспериментально доказано дифференцированное фракционирование сывороточных белков.

Теоретическая значимость: впервые были представлены аспекты фракционирования сывороточных белков при электроактивации вторичных молочных продуктов в зависимости от вида перерабатываемой МС, геометрической формы и технических параметров разработанных электролизеров, режимов обработки (плотность электрического тока и режимов подачи рабочей и вторичной жидкости).

Прикладное значение: разработаны: способ фракционирования сывороточных белков при электроактивации МС с оптимальными параметрами обработки; «Щелевой электролизер» с оптимизированными техническими параметрами; блок-схема для производства БМК и депротеинизированной сыворотки, содержащая изомеризованную лактулозу. Получено три патента.

ABSTRACT

Paladii Irina: "Fractionation of whey proteins at the electroactivation of whey", PhD thesis in engineering sciences, Chisinau, 2026

Thesis structure: consists of introduction, 4 chapters, conclusions and recommendations, bibliography with 343 titles, 5 annexes. The basic text contains 117 pages including 114 figures and 20 tables. The results are published in 52 scientific papers.

Key words: electroactivation, electrofractionation, electrolyzers, secondary dairy products, whey, whey proteins, protein fractions.

The purpose of the work: consists in the development of the non-residual, ecological process for the fractionation of whey proteins recovered into protein mineral concentrates (PMC) at the electroactivation of secondary dairy products, the establishment of optimal regimes, the mechanisms of serum protein fractionation and the development of the diaphragm electrolyzer for the electroactivation of whey.

The research objectives: the study of the methods and processes of treatment and fractionation of whey proteins from dairy by-products, argumentation of the selected method of electroactivation of different types of whey; determination of the optimal processing regimes for the electroactivation of whey: the geometrical casing of the electrolyzers and their technical and technological parameters; the electric density; voltage; the specific energy consumption per unit volume; the flow regime of the working liquid (whey) and secondary liquid; processing time; pH and redox-potential (E , mV) values; temperature; determination of the recovery degree of whey proteins into PMCs; identification of the mechanisms of formation of protein compounds depending on the properties of serum proteins recovered in PMC and argumentation of their fractionation at different regimes of whey electroactivation; determination of the biological value of protein mineral concentrates; development of the diaphragm electrolyzer designed to obtain PMCs enriched with certain protein fractions.

The scientific novelty and originality: aims to establish the influence of electroactivation regimes, including the design and geometric parameters of electrolyzers, for the development of a slotted electrolyser that ensures non-residual, ecological fractionation of whey proteins during the recovery of mineral protein concentrates, simultaneously with the isomerisation of lactose to lactulose.

Main results: A process for fractionating whey proteins during the electroactivation of whey was developed, and the optimal parameters and processing conditions were established, allowing the production of mineral protein concentrates enriched with certain protein fractions, simultaneously with the electroisomerization of lactose into lactulose. The differentiated fractionation of whey proteins was demonstrated experimentally.

Theoretical significance: for the first time, it was demonstrated the fractionation of whey proteins at the electroactivation of secondary dairy products depending on the type of whey processed, the geometrical casing and technical parameters of the electrolyzer developed, the treatment regimes (current density and the flow regime of the working and secondary liquids).

Applicative value: it was elaborated: the process for the fractionation of whey proteins at the electroactivation of whey and identification of the optimal parameters of the processing regimes; the "Slot electrolyser" with optimized technical parameters; the block-scheme for the obtaining of mineral protein concentrate and deproteinized whey containing isomerized lactulose. 3 patents were obtained.

LISTA TABELELOR

Tabelul 1.1.	Compoziția comparativă a diferitor tipuri de zer	24
Tabelul 1.2.	Compoziția chimică a ZP	45
Tabelul 1.3.	Compoziția chimică a principalelor produse din zer	45
Tabelul 1.4.	Cantitatea procentuală a fracțiilor proteice din zer în CPZ și IPZ	46
Tabelul 1.5.	Profilul aminoacizilor al diferitelor tipuri de concentrate proteice disponibile în comerț (g/100g proteină)	51
Tabelul 2.1.	Parametrii constructivi a electrolizoarelor	55
Tabelul 2.2.	Concentrația ionilor de calciu refulat în celula anodului (CA) în regim periodic	57
Tabelul 2.3.	Concentrația ionilor de calciu refulat în celula anodului (CA) în regim continuu	57
Tabelul 2.4.	Reagenți chimici	61
Tabelul 2.5.	Parametrii de măsurare, eroarea absolută și relativă de măsurare a mărimilor	62
Tabelul 3.1.	Consumul specific de energie pe o unitate de volum, $A_{SV}(W \cdot h/ml)$, la electroactivarea ZCÎP în diferite electrolizoare	66
Tabelul 3.2.	Consumul specific de energie pe o unitate de volum, $A_{SV}(W \cdot h/ml)$, la electroactivarea ZCMP în diferite electrolizoare	66
Tabelul 3.3.	Consumul specific de energie pe o unitate de volum, $A_{SV}(W \cdot h/ml)$, la electroactivarea ZCSP în diferite electrolizoare	67
Tabelul 3.4.	Variația temperaturii în fazele lichidă ($t_L, ^\circ C$) și spumoasă ($t_S, ^\circ C$), în diferite electrolizoare la electroactivarea ZCÎP	70
Tabelul 3.5.	Variația temperaturii în fazele lichidă ($t_L, ^\circ C$) și spumoasă ($t_S, ^\circ C$), în diferite electrolizoare la electroactivarea ZCMP	71
Tabelul 3.6.	Variația temperaturii în fazele lichidă ($t_L, ^\circ C$) și spumoasă ($t_S, ^\circ C$), în diferite electrolizoare la electroactivarea ZCSP	71
Tabelul 3.7.	Voltajul și consumul de energie la electroactivarea a ZCMP în regim continuu de procesare la densitatea curentului electric $20mA/cm^2$	81
Tabelul 3.8.	Variația temperaturii la electroactivarea ZCMP, în regim continuu de tratare la densitatea curentului electric $20mA/cm^2$ în diferite electrolizoare	84
Tabelul A1.1.	Voltajul (U, V) și consumul de energie (A, $W \cdot h$) la electroactivarea diferitor tipuri de zer în electrolizoarele cu diafragmă: EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot la $j=10mA/cm^2$	169
Tabelul A1.2.	Voltajul (U, V) și consumul de energie (A, $W \cdot h$) la electroactivarea diferitor tipuri de zer în electrolizoarele cu diafragmă: EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot la $j=20mA/cm^2$	169

LISTA FIGURILOR

Fig. 1.1.	Structura β -Lg cu 5 resturi de cisteină și punți disulfidice: A – forma monomerică, B – forma dimerică	27
Fig. 1.2.	Structura α -La: A – α -La cu domeniu α -helix și domeniu β -sheet –, B – α -La complexul lactose syntase	27
Fig. 1.3.	Structura BSA, cele șase subdomenii BSA sunt evidențiate cu culori diferite	28
Fig. 1.4.	Structura cazeinei	29
Fig. 1.5.	Diagrama schematică a structurii imunoglobulinelor. Culoarea albastră reprezintă regiunile variabile, iar culoarea gri reprezintă regiunile constante	30
Fig. 1.6.	Structura lactoferinei – A, structura lactoperoxidazei – B	30
Fig. 1.7.	Regruparea Amadori – A, Rearanjarea Heyns – B	39
Fig. 1.8.	Schema electrolizorului cu diafragmă	42
Fig. 2.1.	Conținutul inițial de proteină al zerului în dependență de izolarea prafului de cazeină: I – zer inițial fără izolarea prafului de cazeină; II - zer inițial cu izolarea prafului de cazeină	54
Fig. 2.2.	Schema electrolizoarelor cu diafragmă: A – EDP-2 și EDP-4, B – EDC-3 și EDC-pilot	55
Fig. 2.3.	Schema electrolizorului cu diafragmă și fisuri EDP-5	56
Fig. 2.4.	Graficul de etalonare prin metoda spectrofotometrică Warburg (soluția etalon - albumina serică bovină BSA, coeficientul standard de determinare $k=1,72$)	58
Fig. 2.5	Curba de calibrare pentru determinarea conținutului de proteine solubile extrase din CPM prin metoda micro-biuret - BSA cu concentrație de 0,1-0,6 mg/mL	59
Fig. 2.6.	Conținutul proteinei solubile (Q_s , %) extrase cu diferite soluții tampon (I-III), din concentratele proteice minerale obținute la electroactivarea a ZCÎP și ZCMP	60
Fig. 3.1.	Fracționarea zerului la electroactivare	64
Fig. 3.2.	Variația consumului specific de energie sumar la o unitate de volum, $A_{SV}(W \cdot h/ml)$, la electroactivarea ZCÎP, în electrolizoarele EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot la densitățile curentului electric 10 și 20mA/cm ²	68
Fig. 3.3.	Variația consumului specific de energie sumar la o unitate de volum, $A_{SV}(W \cdot h/ml)$, la electroactivarea ZCMP, în electrolizoarele EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot la densitățile curentului electric 10 și 20mA/cm ²	68
Fig. 3.4.	Variația consumului specific de energie sumar la o unitate de volum, $A_{SV}(W \cdot h/ml)$, la electroactivarea ZCSP, în electrolizoarele EDP-2, EDC-pilot la densitățile curentului electric 10 și 20mA/cm ²	69
Fig. 3.5.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH, E, mV) la electroactivarea ZCÎP în EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, la A – $j=10mA/cm^2$ și B – $j=20mA/cm^2$	73
Fig. 3.6.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH, E, mV) la electroactivarea ZCMP în EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, la A – $j=10 mA/cm^2$ și B – $j=20mA/cm^2$	74
Fig. 3.7.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH, E, mV) la electroactivarea ZCSP în EDP-2, EDC-pilot, la A – $j=10mA/cm^2$ și B – $j=20mA/cm^2$	75
Fig. 3.8.	Gradul de extragere (Q , %) a proteinelor serice în CPM la electroactivarea ZCÎP, $j=10-20mA/cm^2$ în diferite electrolizoare: A – EDP – 2; B – EDP – 4; C – EDC – 3; D – EDC - pilot	77
Fig. 3.9.	Gradul de extragere (Q , %) a proteinelor serice în CPM la electroactivarea ZCMP, $j=10-20mA/cm^2$, în diferite electrolizoare: A – EDP – 2; B – EDP – 4; C – EDC – 3; D – EDC - pilot	78

Fig. 3.10.	Extragerea cantitativă (Q_{CPM} , g), a proteinelor serice în CPM, la electroactivarea ZCMP, la $j=10-20\text{mA}/\text{cm}^2$, în EDC-3	79
Fig. 3.11.	Gradul de extragere (Q , %) a proteinelor serice în CPM la electroactivarea ZCSP, $j=10-20\text{mA}/\text{cm}^2$, în diferite electrolizoare: A – EDP – 2; B – EDC - pilot	80
Fig. 3.12.	Consumul specific de energie pe o unitate de volum A_{SV} ($\text{W}\cdot\text{h}/\text{ml}$) la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim continuu, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	82
Fig. 3.13.	Consumul specific de energie pe o unitate de volum A_{SV} ($\text{W}\cdot\text{h}/\text{ml}$) la electroactivarea ZCMP în EDC-3, regim continuu, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	82
Fig. 3.14.	Consumul specific de energie pe o unitate de volum A_{SV} ($\text{W}\cdot\text{h}/\text{ml}$) la electroactivarea ZCMP în EDP-5, regim continuu, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	83
Fig. 3.15.	Consumul specific de energie sumară pe o unitate de volum A_{SV} ($\text{W}\cdot\text{h}/\text{ml}$) la electroactivarea ZCMP, regim continuu, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$, în diferite electrolizoare	83
Fig. 3.16.	Variația parametrilor fizico-chimici (A – pH; B – E, mV) la electroactivarea ZCMP, regim continuu, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ în diferite electrolizoare	85
Fig. 3.17.	Gradul de extragere Q , % a proteinelor serice (PSZ) în CPM la electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDP-2, la $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	86
Fig. 3.18.	Gradul de extragere Q , % a proteinelor serice (PSZ) în CPM la electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDC-3, la $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	87
Fig. 3.19.	Gradul de extragere Q , % a proteinelor serice (PSZ) în CPM la electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDP-5, la $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	87
Fig. 3.20.	Cantitatea sumară a CPM extras (Q_{CPM} , g) la electroactivarea ZCMP, regim continuu la $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ în diferite electrolizoare	88
Fig. 4.1.	SDS-PAGE 15% a proteinelor zerului inițial extrase cu soluția tampon, pH 8,0	91
Fig. 4.2.	Variația conținutului fracțiilor principale HWP, CSN, β -Lg and α -La al zerului inițial	91
Fig. 4.3.	SDS-PAGE 15% a CPM obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$	92
Fig. 4.4.	Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM obținute la electroactivarea ZCÎP în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$	92
Fig. 4.5.	SDS-PAGE 15% a CPM obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	93
Fig. 4.6.	Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	93
Fig. 4.7.	SDS-PAGE 15% a CPM obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$	94
Fig. 4.8.	Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$	94
Fig. 4.9.	SDS-PAGE 15% a CPM obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	95
Fig. 4.10.	Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	95
Fig. 4.11.	SDS-PAGE 15% a CPM obținute la electroactivarea ZCSP, în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$	96
Fig. 4.12.	Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCSP în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$	96
Fig. 4.13.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCSP, în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	97

Fig. 4.14.	Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCSP în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	98
Fig. 4.15.	Unghiul de polarizare α° după electroactivarea ZCSP, în EDP-2, A – $j=10\text{mA/cm}^2$ (3h 12 min relaxare); B – $j=20\text{mA/cm}^2$ (7h 9 min relaxare)	99
Fig. 4.16.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-4, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	100
Fig. 4.17.	Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-4, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	100
Fig. 4.18.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-4, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	101
Fig. 4.19.	Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-4, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	101
Fig. 4.20.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDP-4, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	102
Fig. 4.21.	Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDP-4, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	102
Fig. 4.22.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDC-3, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	103
Fig. 4.23.	Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDC-3, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	104
Fig. 4.24.	Formarea a două concentrate proteice minerale, numite convențional - CPM ₁ și CPM ₂ , ce diferă prin conținutul proteic, unde CPM ₂ se extrage spre finele electroactivării	104
Fig. 4.25.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDC-3, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	105
Fig. 4.26.	Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDC-3, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	105
Fig. 4.27.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-3, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	106
Fig. 4.28.	Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDC-3, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	106
Fig. 4.29.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-3, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	107
Fig. 4.30.	Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM la electroactivarea ZCMP în EDC-3, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	107
Fig. 4.31.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	109
Fig. 4.32.	Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	109
Fig. 4.33.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	110
Fig. 4.34.	Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	110
Fig. 4.35.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	111
Fig. 4.36.	Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	111

Fig. 4.37.	Variația unghiului de polarizare α° după electroactivarea soluției de lactoză pură 4% în electrolizorul cu diafragmă EDC-pilot (min 84-118 după procesare), $j=20\text{mA/cm}^2$	112
Fig. 4.38.	Variația valorilor pH în relaxare după electroactivarea ZCMP în EDC-pilot, la $j=10\text{ mA/cm}^2$, la anumite durate de stocare (2h 35min; 4h 05min; 25h 17min)	113
Fig. 4.39.	Variația unghiului de polarizare (α°) în relaxare după electroactivarea ZCMP în EDC-pilot, la $j=10\text{ mA/cm}^2$, la anumite durate de stocare (2h 35min; 4h 05min; 25h 17min)	114
Fig. 4.40.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	115
Fig. 4.41.	Recuperarea $Q_p, \%$ fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	115
Fig. 4.42.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCSP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	116
Fig. 4.43.	Recuperarea $Q_p, \%$ fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCSP în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$	116
Fig. 4.44.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCSP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	117
Fig. 4.45.	Recuperarea $Q_p, \%$ fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCSP în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$	117
Fig. 4.46.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-2, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$	118
Fig. 4.47.	Recuperarea $Q_p, \%$ fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$	119
Fig. 4.48.	SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-3, regim continuu $j=20\text{mA/cm}^2$	120
Fig. 4.49.	Recuperarea $Q_p, \%$ fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-3, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$, A – CPM ₁ ; B – CPM ₂	121
Fig. 4.50.	Variația conținutului total a aminoacizilor liberi, aminoacizilor neesențiali și esențiali la electroactivarea la electrolizorul EDP-4 a ZCÎP (A) și ZCMP (B) în regim periodic, la densitatea curentului $j=10\text{ mA/cm}^2$	128
Fig. 4.51.	Variația conținutului total a aminoacizilor liberi, aminoacizilor neesențiali și esențiali la electroactivarea în electrolizorul EDP-4 a ZCÎP (A) și a ZCMP (B) în regim periodic, la densitatea curentului $j=20\text{ mA/cm}^2$	129
Fig. 4.52.	Schema Electrolizorului cu fisuri: 1 - carcasă dielectrică; 2 - celula anodului; 3 - celula catodului; 4 - membrană; 5- catod; 6 - anod; 7 - ventil de admisie a lichidului anodic; 8 - ventil de evacuare a lichidului anodic; 9- ventil de admisie a zerului inițial; 10 - ventil de evacuare a zerului prelucrat; 11 - colector pentru evacuarea spumei; 12 - arbore tubular; 13 - cilindru pentru fixarea anodului ; 14 - nervuri perforate; 15 - țevi radiale; 16 - ventil de admisie a lichidului de răcire; 17- ventil de evacuare a lichidului de răcire; 18 - cămașă de răcire; 19 – suporturi de susținere.	130
Fig. 4.53.	Schema-bloc de fabricare a concentratului proteic mineral și a zerului deproteinizat, ce conține lactuloză izomerizată	132
Fig. A2.1.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDP-2, după electroactivarea ZCÎP, la A – $j=10\text{ mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{ mA/cm}^2$	170
Fig. A2.2.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDP-2, după electroactivarea ZCMP, la A – $j=10\text{ mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{ mA/cm}^2$	170

Fig. A2.3.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDP-2, după electroactivarea ZCSP, la A – $j=10 \text{ mA/cm}^2$ și B – $j=20 \text{ mA/cm}^2$	171
Fig. A2.4.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDP-4, după electroactivarea ZCÎP, la A – $j=10 \text{ mA/cm}^2$ și B – $j=20 \text{ mA/cm}^2$	171
Fig. A2.5.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDP-4, după electroactivarea ZCMP, la A – $j=10 \text{ mA/cm}^2$ și B – $j=20 \text{ mA/cm}^2$	172
Fig. A2.6.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDC-3, după electroactivarea ZCÎP, la A – $j=10 \text{ mA/cm}^2$ și B – $j=20 \text{ mA/cm}^2$	172
Fig. A2.7.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDC-3, după electroactivarea ZCMP, la A – $j=10 \text{ mA/cm}^2$ și B – $j=20 \text{ mA/cm}^2$	173
Fig. A2.8.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDC-pilot, după electroactivarea ZCÎP, la A – $j=10 \text{ mA/cm}^2$ și B – $j=20 \text{ mA/cm}^2$	173
Fig. A2.9.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDC-pilot, după electroactivarea ZCMP, la A – $j=10 \text{ mA/cm}^2$ și B – $j=20 \text{ mA/cm}^2$	174
Fig. A2.10.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDC-pilot, după electroactivarea ZCSP, la A – $j=10 \text{ mA/cm}^2$ și B – $j=20 \text{ mA/cm}^2$	174
Fig. A2.11.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare după electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDP-2, la $j=20 \text{ mA/cm}^2$	175
Fig. A2.12.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare după electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDC-3, la $j=20 \text{ mA/cm}^2$	175
Fig. A2.13.	Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare după electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDP-5, la $j=20 \text{ mA/cm}^2$	175
Fig. A3.1.	Conținutul total de proteine solubile (Qs, %) extrase din CPM obținute la electroactivarea în EDP-2, regim periodic, cu soluția tampon pH 8,0, la $j=10 - 20 \text{ mA/cm}^2$ a diferitor tipuri de zer: A – ZCÎP; B – ZCMP; C – ZCSP	176
Fig. A3.2.	Conținutul total de proteine solubile (Qs, %) extrase din CPM obținute la electroactivarea în EDP-4, regim periodic, cu soluția tampon pH 8,0, la $j=10 - 20 \text{ mA/cm}^2$: A – ZCMP, $j=10 \text{ mA/cm}^2$; B – ZCMP, $j=20 \text{ mA/cm}^2$; C – ZCÎP	177
Fig. A3.3.	Conținutul total de proteine solubile (Qs, %) extrase din CPM obținute la electroactivarea în EDC-3, regim periodic, cu soluția tampon pH 8,0, la $j=10 - 20 \text{ mA/cm}^2$ a diferitor tipuri de zer: A – ZCÎP; B – ZCMP	178
Fig. A3.4.	Conținutul total de proteine solubile (Qs, %) extrase din CPM obținute la electroactivarea în EDC-pilot, regim periodic, cu soluția tampon pH 8,0, la $j=10 - 20 \text{ mA/cm}^2$ a diferitor tipuri de zer: A – ZCÎP; B – ZCMP; C – ZCSP	179
Fig. A3.5.	Conținutul total de proteine solubile (Qs, %) extrase din CPM obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim continuu, cu soluția tampon pH 8,0, $j=20 \text{ mA/cm}^2$	180
Fig. A3.6.	Conținutul total de proteine solubile (Qs, %) extrase din A – CPM ₁ ; B – CPM ₂ obținute la electroactivarea ZCMP în EDC-3, regim continuu, cu soluția tampon pH 8,0, $j=20 \text{ mA/cm}^2$	180
Fig. A4.1.	Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea în EDP-2, regim periodic, $j=10 - 20 \text{ mA/cm}^2$, a zerului: A – ZCÎP; B – ZCMP; C – ZCSP	181
Fig. A4.2.	Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-4, regim periodic, A – ZCMP, $j=10 \text{ mA/cm}^2$; B – ZCMP, $j=20 \text{ mA/cm}^2$; C – ZCÎP, $j=20 \text{ mA/cm}^2$	182

Fig. A4.3.	Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea în EDC-3, regim periodic, $j=10-20\text{mA/cm}^2$, a zerului: A – ZCÎP; B – ZCMP	183
Fig. A4.4.	Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea în EDC-pilot, regim periodic, $j=10-20\text{mA/cm}^2$, a zerului: A – ZCÎP; B – ZCMP; C – ZCSP	184
Fig. A4.5.	Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$	185
Fig. A4.6.	Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în A – CPM ₁ , B – CPM ₂ obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-3, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$	185
Fig. A5.1.	Formarea unui sediment cu calciu cu lactuloza după electroactivarea soluției de lactoză (4%) în electrolizorul EDC-pilot	186
Fig. A5.2.	Soluția ce conține lactuloză după filtrare	186

LISTA ABREVIERILOR

CPM	concentrate proteice minerale
ZD	zer deproteinizat
β -Lg	β -lactoglobulina
α -La	α -lactalbumina
BSA	albumina serică bovină
Ig	imunoglobuline
CSN	cazeine
GMP	glicomacropeptide
PP	proteozo-peptone
LF	lactoferină
LP	lactoperoxidaza
MM	masa moleculară
PSZ	proteinele serice ale zerului
MG	molten globule
CPZ	concentrate proteice din zer
IPZ	izolate proteice din zer
HPZ	hidrolizate proteice din zer
AAE	aminoacizi esențiali
AAF	aminoacizi funcționali
AANEE	aminoacizi neesențiali
BCAA	aminoacizi cu catenă ramificată
ZCÎP	zer cu conținut înalt de proteină
ZCMP	zer cu conținut mediu de proteină
ZCSP	zer cu conținut scăzut de proteină
LC	lichidul de lucru/lichidul catodic
LA	lichidul secundar /lichid anodic
CC	celula catodului
CA	celula anodului
A, W·h	consumul de energie
A_{sv} , W·h/ml	consumul specific de energie pe o unitate de volum
Q, %	gradul de extragere a conținutului proteic în CPM
Q_p , %	conținutul procentual al fracțiilor proteice extrase din zer în CPM
Q_f , mg/gCPM	conținutul cantitativ al fracțiilor proteice
$v(\text{Ca}^{2+})$, mol	concentrația ionilor de calciu

INTRODUCERE

Factorii, ce influențează dezvoltarea industrială sunt inovațiile tehnologice, confortul economic și siguranța mediului. În contextul economiei circulare, privind procesarea deșeurilor/produselor secundare tratarea complexă, non-reziduală, este factorul principal, ce satisface cerințele consumatorului și cele guvernamentale, și implică inițierea cercetărilor ample, pentru rectificarea anumitor acțiuni tehnologice aplicative [1, 2]. Soluționarea problemelor ecologice și valorificarea pe un contur închis, non-rezidual a deșeurilor, care, deseori, pot fi calificate ca produse secundare, precum este zerul și alte produse lactate secundare, impune societății atât valorificarea conținutului solid al lor, cât și reducerea considerabilă a efectului nociv asupra mediului ambiant, în cazul deversării în apele reziduale [3-5].

În contextul revoluției energetice actuale, se prevede utilizarea surselor energetice „curate”, precum energia solară, eoliană, mareelor, termică oceanică, biomasă sau geotermală, ce oferă alternative tehnologiilor tradiționale [6].

Societatea, în prezent, se confruntă colosal cu impactul negativ ce afectează mediul ambiant. Dezvoltarea durabilă prevede soluționarea problemelor ecologice și sociale ce impune corporațiile industriale implementarea tehnologiilor emergente și inovative [7-9].

Actualitatea și importanța temei abordate. Teza prezintă elaborarea unor tehnici și tehnologii de procesare non-reziduală a mediilor disperse, în special, a zerului la electroactivare, ce permite fracționarea proteinelor serice și obținerea concentratelor proteice minerale îmbogățite predeterminat cu anumite fracții proteice, care ulterior pot fi utilizate la fortificarea diferitor produse alimentare prin mărirea valorii adăugate.

Necesitatea procesării reziduurilor de proveniență biologică, inclusiv a zerului, considerat produs rezidual, iar după multiple dezbateri clasificat ca produs lactat secundar, obținut la procesarea primară a laptelui, constă atât în valoarea biologică înaltă a conținutului solid, inclusiv a celui proteic, cât și, din aspect al diminuării poluării mediului ambiant [10, 11].

Conținutul solid al zerului prezintă 50% din conținutul solid al laptelui, ce include circa 70,1% de lactoză – glucidul principal al laptelui, 14% de proteine serice (β -Lactoglobuline, α -Lactalbumine, cazeine, albumina serică bovină - BSA, lactoferina etc.), 7,7% minerale, 5,7 % lipide și 0,9% de alte ingrediente, ce numără peste 200 de componente [12-14].

Zerul, din punct de vedere ecologic, este foarte nociv pentru mediul ambiant, având coeficienții: cererea chimică de oxigen (COD) și cererea biologică de oxigen (BOD) la valori maxime [15]. Dezvoltarea unor strategii majore și a unor metode adecvate de procesare necesită utilizarea tuturor componentelor zerului, excluderea întrebuințării reagenților chimici și

diminuarea daunelor asupra mediului ambiant în contextul economiei circulare a dezvoltării globale [16].

Până în prezent procesarea non-reziduală a zerului reprezintă o problemă stringentă mondială, datorită faptului că circa 50% din volumul mondial produs se aruncă în apele reziduale, aducând pagube ecologice majore [17-19].

Valorificarea zerului prin metode tradiționale este dificilă din cauza conținutului scăzut de substanțe solide, și necesită cheltuieli energetice considerabile. Metodele cunoscute de procesare a zerului: termice (termocoagularea); chimice (complexare, precipitare cu reagenți); fizico-chimice (osmoza inversă; diafiltrare; microfiltrare; ultrafiltrare; nanofiltrare; dializă; schimb de ioni); biotehnologice (biosinteza; procesare microbiană, enzimatică); electrofizice (electroliza, electrodializa), permit fracționarea consecutivă a principalelor componente din zer (proteine, minerale, lactoză) [20, 21].

Utilizarea metodelor electrochimice, în special, electroactivarea, facilitează soluționarea unui șir de probleme ecologice, benefice în procesele industriale alternative, protecția mediului și monitorizarea poluării. Electrotehnologiile pretind a fi unele din cele mai inofensive la procesarea produselor secundare [22, 23].

Extragerea proteinelor serice din diferite tipuri de zer asigură reducerea impactului nociv asupra mediului, utilizând forțele interne ale produsului procesat, bazat pe multiple reacții inter- și intramoleculare. Electroactivarea reprezintă o metodă de activare electrochimică, durabilă de procesare a mediilor disperse, în special, a produselor secundare (zerul, zara, etc.), fiind o alternativă a metodelor convenționale, prezentând avantaj datorită capacității de a transforma energia electrică în cea chimică [4]. Principiul electroactivării poate fi definit ca intensificarea proprietăților donor-acceptor de electroni prin schimbul de energie a soluției și a substanțelor produse la electrozi, și constă în activarea moleculelor de apă cauzată de câmpul electric, ce induce starea metastabilă a lor, provocând modificarea pH-ului, potențialului redox (E , mV), electroconductivității [24-27]. În acest context, electroactivarea permite procesarea non-reziduală a zerului cu recuperarea proteinelor și mineralelor în concentrate proteice minerale și izomerizarea lactozei în lactuloză simultan [28, 29].

Selectarea direcției de procesare/tratare a zerului în anumite cazuri este determinată de mai mulți factori contradictorii, care pot fi grupați conform: costului și volumului de producere, reieșind din cerințele consumatorului și a produsului final; cheltuielilor capitale, de energie și materiale; estimării eficacității economice de producere și a termenului de răscumpărare; modului de utilizare a componentelor valoroase și securității ecologice a tehnologiei propuse; accesibilității procurării utilajului, materiei prime, și materialelor necesare realizării produselor finale [16, 20].

Prin urmare, electroactivarea mediilor disperse de proveniență biologică devine importantă și promițătoare la elaborarea tehnologiilor moderne înalt-eficiente, ecologic pure și de perspectivă. Electroactivarea și aplicativitatea procesării prin electroactivare a mediilor disperse este abordată de cercetători ca V.M., Bakhir, A.G., Khramtsov, M., Aider, E., Vrabie [30-33].

Tema și cercetările tezei sunt corelate cu prioritățile și direcțiile strategice pentru perioada 2024-2027 în domeniile cercetării și inovării ale Republicii Moldova, inclusiv și cu tendințele științei mondiale, privind „Tehnologii inovative, energie sustenabilă, digitalizare”, și anume prelucrarea non-reziduală a produselor lactate secundare cu obținerea produselor noi, precum concentrate proteice minerale îmbogățite cu anumite fracții proteice și zerul deproteinizat ce conține lactoză izomerizată în lactuloză.

Scopul lucrării constă în elaborarea procedeeului non-rezidual, ecologic, de fracționare a proteinelor serice recuperate în concentrate proteice minerale la electroactivarea produselor lactate secundare, stabilirea regimurilor optime, aspectelor de fracționare a proteinelor serice și elaborarea electrolizorului cu diafragmă pentru electroactivarea zerului.

Obiectivele specifice sunt:

- Studiul procedeeelor și metodelor de tratare și fracționare a proteinelor serice din produse lactate secundare, argumentarea selectării metodei de electroactivare a diferitor tipuri de zer.
- Stabilirea regimurilor optime de procesare la electroactivarea produselor lactate secundare: forma geometrică a electrolizoarelor și parametrii tehnici și tehnologici; densitatea curentului electric; voltajul; consumul specific de energie pe o unitate de volum; regimul de refulare a lichidului de lucru (zerului) și a lichidului secundar; durata de procesare; valorile pH și a potențialului redox (E , mV); temperatura; determinarea gradului de extragere a fracțiilor proteice în concentrate proteico-minerale (CPM).
- Stabilirea aspectelor de formare a complexilor proteici în funcție de proprietățile proteinelor serice din zer, recuperate în CPM, elucidarea particularităților de fracționare a lor la diferite regimuri de electroactivare a zerului și determinarea valorii biologice a concentratelor proteice minerale, obținute la electroactivarea zerului.
- Elaborarea electrolizorului cu diafragmă, destinat obținerii CPM îmbogățite cu anumite fracții proteice.

Ipoteza cercetării se axează pe capacitatea proteinelor serice ale zerului de a fracționa diferențiat în dependență de regimurile de electroactivare, ceea ce ar permite recuperarea concentratelor proteice minerale și obținerea unor produse proteice îmbogățite predeterminat, care

ar putea fi utilizate în calitate de suplimente alimentare sau pentru fortificarea compoziției alimentelor.

Noutatea și originalitatea științifică constă în stabilirea influenței regimurilor de electroactivare, inclusiv a parametrilor constructivi și geometrici a electrolizoarelor, pentru elaborarea electrolizorului cu fisuri, ce asigură procesarea non-reziduală, ecologică, de fracționare a proteinelor serice ale zerului la recuperarea în concentrate proteice minerale, simultan cu izomerizarea lactozei în lactuloză.

Sinteza metodologiei de cercetare și justificarea metodelor de cercetare alese. Metoda de bază a fost electroactivarea zerului cu diferit conținut solid și proteic în electrolizoare cu diferite forme geometrice și parametri tehnici, la diferite regimuri de procesare, care a permis fracționarea proteinelor serice și recuperarea lor în CPM, ce ulterior au fost analizate cu diferite metode fizico-chimice și biochimice clasice de analiză: gradul de extragere a proteinelor serice din zer în CPM (Q , %) a fost determinat prin metoda Warburg cu spectrofotometrul de tip CΦ-56; determinarea conținutului fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase din zer în CPM a fost realizată prin metoda electroforetică SDS-PAGE 15%. Identificarea fracțiilor proteice a fost realizată prin analiza gelurilor cu *Phoretix ID Advans* și *GelAnalyser 19.1*. Valoarea biologică a CPM a fost demonstrată prin analiza conținutului aminoacizilor în concentrate la amino analizatorul AAA-339M (Cehia), ce are la bază metoda cromatografiei cu schimb de ioni, parametrii fizico-chimici (pH, E, mV) au fost înregistrați cu pH-metrul Knick 766.

Importanța teoretică și inovația științifică a lucrării. Electroactivarea zerului permite fracționarea diferențiată a proteinelor serice în concentrate proteice minerale, și obținerea, astfel, a produselor îmbogățite cu anumite fracții proteice benefice pentru sănătate, simultan cu izomerizarea lactozei în lactuloză.

Soluționarea inovației științifice a fost realizată prin identificarea condițiilor optime de fracționare a proteinelor serice la electroactivarea zerului: argumentarea extragerii variate a conținutul solid și proteic din diferite tipuri de zer în concentrate proteice conform proprietăților fizico-chimice și biochimice; influența factorilor generați la electroactivare ce inițiază modificarea conținutului proteic extras în concentrate; influența parametrilor constructivi și geometrici a electrolizoarelor la electroactivarea mediilor disperse de proveniență biologică; identificarea aspectelor de formare a compușilor proteici și a gradului de fracționare a proteinelor serice în concentratele recuperate la electroactivarea zerului; stabilirea parametrilor optimi la elaborarea electrolizorului cu fisuri.

Semnificația teoretică: în premieră au fost stipulate aspectele fracționării proteinelor serice la electroactivarea produselor lactate secundare în dependență de tipul zerului procesat,

forma geometrică și parametri tehnici a electrolizoarelor elaborate, regimurile de tratare (densitatea curentului electric și regimul de refularea a lichidului de lucru și a celui secundar).

Teza a fost realizată în baza cercetărilor și experienței acumulate în cadrul proiectelor naționale și internaționale realizate în Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice, Institutul de fizică Aplicată:

STCU #6011 "Prelucrarea electrofizică a zerului cu obținerea produselor benefice pentru sănătate și protecție a mediului: tehnologie și instalație", (2015-2017).

CSSDT/ANCD/MECC 15.817.02.07A "Transfer de sarcină, căldură și masă la acționări termoelectrofizice și cavitaționale; elaborări tehnologice și tehnice", (2015 - 2019).

20.80009.5007.06 Program de Stat, "Intensificarea proceselor de transfer și procesare în câmpuri electrice, electromagnetice, cavitaționale; aplicativitatea ", (2020 - 2023).

Subprogram 011203 "Cercetarea și dezvoltarea avantajelor electroconvecției, electroactivării, fluidizării magnetice la intensificarea transferului de căldură și procesării", (2024-2027).

Valoarea aplicativă a lucrării. A fost elaborat procedeul de fracționare a proteinelor serice la electroactivarea zerului și stabiliți parametri tehnici și tehnologici optimi pentru electroactivarea diferitor tipuri de zer. A fost demonstrată fracționarea diferențiată a proteinelor serice din zer în CPM cu izomerizarea simultană a lactozei în lactuloză, și obținute concentrate îmbogățite cu anumite fracții proteice benefice pentru sănătate. A fost elaborat, și brevetat, „Electrolizorul cu fisuri”, cu carcasă semicilindrică și fisuri, care prevede reducerea consumului specific de energie pe o unitate de volum prin excluderea zonelor „moarte”/neeficiente și mărirea suprafeței de activare; majorarea gradului de extragere a fracțiilor proteice în CPM, ce are loc cu izomerizarea simultană a lactozei în lactuloză, precum și schema tehnologică, destinate obținerii CPM cu conținut proteic predeterminat.

Aprobarea lucrării la foruri științifice naționale și internaționale. Rezultatele obținute pe parcursul realizării lucrării au fost prezentate și discutate la 17 conferințe și saloane de invenție naționale și internaționale (Conferința Internațională "Modern Technologies in the Food Industry", Chișinău (2016, 2018, 2022, 2024); The International Conferences Celebrating 55 Years of Higher Education and 40 Years of Technical Higher Education into "Vasile Alecsandri", Bacau (2016); International Scientific Conference on Microbial Biotechnology, Chișinău (2016); Conferința studenților, masteranzilor și doctoranzilor, Chișinău (2021, 2022, 2023, 2024); International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering (2019, 2021, 2023); International Conference "Agriculture for Life, Life for Agriculture" (2019, 2020, 2023); International Conference Intelligent Valorisation of Agro-Food Industrial Wastes (2021); Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare” (2024); International

Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics (2016, 2018, 2024); 9th International Conference “Microelectronics and Computer Science” & The 6th Conference of Physicists of Moldova, Chişinău (2017)) şi saloane de invenţie (Salonul Internaţional de Invenţii INVENTCOR (2021, 2022); International Exhibition of Inventions INVENTICA, Iasi, Romania (2020, 2022); Salonul Internaţional de Invenţii şi Inovaţii „Traian Vuia”, Timişoara, România (2020, 2022); European Exhibition of Creativity and Innovation EUROIVENT (2021, 2022); Expozia Internaţională Specializată „INFOINVENT” (2019, 2021); International Fair of Innovation and Creative Education for Youth ICE-USV, Suceava, România (2023); Salonul Internaţional de Invenţie şi Antreprenoriat Inovativ, Chişinău (2024)).

Publicaţii la tema tezei. Rezultatele cercetării şi problemele abordate în teză au fost publicate în **52** lucrări ştiinţifice, inclusiv **18** articole ştiinţifice, **3** brevete de invenţie, **9** articole în culegeri şi **22** rezumate la manifestări ştiinţifice naţionale şi internaţionale.

Sumarul capitolelor tezei. Lucrarea este expusă pe **117** pagini dactilografiate şi include următoarele capitole: adnotare în limbile română, rusă şi engleză, introducere, **4** capitole, concluzii şi recomandări, bibliografie cu **343** surse şi **5** anexe. Lucrarea este ilustrată cu **20** tabele şi **114** figuri.

În **Introducere** sunt relevate motivaţia alegerii subiectului de cercetare, actualitatea şi importanţa temei abordate, scopul şi obiectivele specifice ale cercetării, ipoteza de cercetare, noutatea şi originalitatea ştiinţifică, sinteza metodologiei de cercetare, importanţa teoretică şi inovaţia ştiinţifică, valoarea aplicativă a rezultatelor obţinute şi sumarul capitolelor tezei.

În Capitolul 1 ”**Electroactivarea zerului – metodă sustenabilă, concepţie, procesare, utilizare şi beneficii**” reprezintă o sinteză a informaţiei din literatura de specialitate referitor la compoziţia şi proprietăţile fizico-chimice şi biologice ale zerului ca produs lactat secundar. În detaliu, sunt prezentate date ce relevă particularităţile de obţinere a zerului, clasificarea şi compoziţia chimică. O atenţie deosebită este acordată conţinutului proteic a zerului şi anume proteinelor serice a acestui lichid, care au valoarea nutritivă şi biologică cea mai înaltă din lactate. În special, este făcută o descriere a structurii acestora, cu tangenţă la proprietăţile biologice ale lor, analizate mecanismele de agregare şi acţiunea factorilor fizico-chimici (pH, potenţialul redox, temperatură) asupra acestui proces. Sunt descrise mecanismele de izomerizare a lactozei în lactuloză, în special LA- transformarea şi regruparea Amadori, ce permit înţelegerea diferitor mecanisme de fracţionare a proteinelor serice din zer în diferite condiţii de procesare conform proprietăţilor lor. Sunt analizate metodele de procesare ale zerului care contribuie la valorificarea tuturor componentelor acestora. Este expusă Caracterizarea principalelor produse proteice din zer şi proprietăţile funcţionale, nutriţionale şi beneficiile pentru sănătate.

În Capitolul 2 **”Materiale și metode”** sunt descrise: materialele utilizate pentru cercetare (zerul, lichidul secundar, reagenți și consumabile); modelele experimentale ale electrolizoarelor cu diafragmă; metodologia de obținere a concentratelor proteice minerale; metode fizico-chimice și biochimice utilizate în determinările analitice; metode de identificare a fracțiilor proteice; prelucrarea statistică a datelor experimentale.

Capitolul 3 **„Stabilirea regimurilor optime la electroactivarea produselor lactate secundare cu extragerea proteinelor serice în concentrate proteice minerale”** include rezultatele privind: electroactivarea zerului în regim periodic și continuu cu stabilirea parametrilor optimi principali în dependență de zerul procesat în electrolizoarele elaborate cu diferite forme geometrice (cu carcasă sub formă de paralelipiped sau semicilindrică) și parametri tehnici și tehnologici (distanța între electrozi, conținutul solid al zerului inițial, volumul zerului procesat (respectiv raportul V/S , mL/cm^2), concentrația ionilor de calciu $v(\text{Ca}^{2+})$, mol în lichidul secundar (anodic)); particularitățile extragerii CPM în dependență de caracteristicile parametrilor: electrici (voltajul U, V ; consumul specific de energie pe o unitate de volum A_{SV} , $\text{W}\cdot\text{h}/\text{ml}$), termici, fizico-chimici (pH, potențialul redox E , mV), biochimici (gradul de extragere a proteinelor serice în CPM, $Q, \%$) la electroactivarea în regim periodic și continuu a diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare.

În Capitolul 4 **”Electrofracționarea proteinelor serice a zerului și aspectele de formare a complexilor proteici”** sunt prezentate și analizate rezultate privind: fracționarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în regim periodic și continuu în diferite electrolizoare, elaborate cu diferite forme geometrice și parametri tehnici și tehnologici; aspecte de formare a complexilor proteici în rezultatul electroactivării zerului; determinarea valorii biologice a CPM obținute la electroactivarea zerului. Un compartiment aparte este dedicat elaborării electrolizorului cu fisuri și schemei tehnologice a procesului de obținere a concentratului proteic mineral și a zerului deproteinizat, ce conține lactuloză izomerizată din lactoză.

Cuvinte-cheie: electroactivare, electrofracționare, electrolizoare, produse lactate secundare, zer, proteine din zer, fracții proteice.

1. ELECTROACTIVAREA ZERULUI – METODĂ SUSTENABILĂ, CONCEPȚIE, PROCESARE, UTILIZARE ȘI BENEFICII

Dezvoltarea durabilă prevede soluționarea problemelor ecologice și sociale ce impune implementarea tehnologiilor emergente și inovative [34-37]. Elaborarea tehnologiilor non-reziduale de prelucrare a produselor lactate secundare, cum ar fi zerul și valorificarea conținutului proteic al acestuia este o problemă complexă din punct de vedere tehnic și tehnologic, devine tot mai motivată, actuală și de perspectivă, de o importanță majoră pentru toate țările, inclusiv Republica Moldova [38]. Procesarea zerului este diversă și cuprinde diferite metode și/sau combinarea acestora, ce permite extragerea tuturor fracțiilor constitutive ale lui. Principalele procese și metode de prelucrare a zerului sunt: termice, chimice, fizico-chimice, biotehnologice, electrochimice [20].

Utilizarea metodelor electrochimice, în special, electroactivarea permite soluționarea unui șir de probleme ecologice, de protecție a mediului și monitorizare a poluării, favorizând astfel, aplicarea proceselor industriale alternative [39-41]. Electrotehnologiile pretind a fi unele din cele mai inofensive metode de tratare a mediilor disperse de proveniență biologică [39, 42].

Electroactivarea este o metodă emergentă și durabilă și, totodată o alternativă metodelor convenționale de procesare a mediilor disperse, în special, a produselor secundare (zerul, zara, etc.), ce prevede: excluderea utilizării directe a reagenților chimici; reducerea emisiilor în soluții, îmbunătățind, astfel, calitatea produselor finale; reducerea duratei de prelucrare; sporirea eficienței și simplificarea proceselor tehnologice [43-46, 39, 47, 48].

Extragerea proteinelor serice din diferite tipuri de zer asigură reducerea impactului nociv asupra mediului, utilizând forțele interne ale produsului procesat, bazat pe multiple reacții inter- și intramoleculare, ce au loc la electroactivare.

1.1. Caracterizarea tipurilor de zer, descrierea compoziției chimice și principalelor fracții constitutive

Fabricarea diferitor tipuri de cașcaval și brânzeturi la procesarea primară a laptelui, generează volume mari de produse lactate secundare (zer, zară, lapte degresat, cazeinat, ultrafiltrat etc.) cu conținut solid, în special proteic variat.

Anual circa 80-90% din laptele direcționat la fabricarea brânzeturilor se transformă în zer, iar la nivel mondial se estimează că se produc aproximativ 187-206 milioane de tone de acest lichid, cu o tendință de creștere de circa 1-2 % (anual). De exemplu, pentru anul 2030 este prognozată acumularea a 203-241 milioane de tone de zer [1, 49].

O bună parte din zer (cca 50%), obținut la producerea cașcavalului este procesat și transformat în diferite produse alimentare și furaje. Aproximativ jumătate din această cantitate este utilizată direct sub formă lichidă, 30% ca zer praf (obținut prin pulverizare), 15% ca lactoză și derivatele acesteia, iar restul ca concentrate proteice [1, 11, 50].

1.1.1 Caracterizarea tipurilor de zer

Tehnologiile utilizate pentru obținerea diverselor produse lactate generează diferite tipuri de zer, fiecare, având compoziții și proprietăți distincte. Este important de a menționa că prin valorificarea abilității a fiecărui tip de zer se pot obține produse valoroase din punct de vedere sanogen și nutrițional. La general sunt cunoscute trei tipuri de zer, obținute în industria laptelui - zer dulce, zer acru și zer sărat [51]. Cazeinatul, ultrafiltratul, zara și laptele degresat sunt considerate produse lactate secundare, ce se obțin prin procesare inițială specială a laptelui [12, 52, 53].

Zerul dulce se obține la fabricarea diferitor tipuri de cașcaval, conține o mare parte de proteine serice, glicomacropptide, formate prin hidroliza enzimatică a k-caseinei. Proporția de proteine este mai scăzută în zerul obținut din laptele ultrafiltrat și din zerul de la tratarea termică a laptelui (temperaturi ridicate), ce se datorează faptului că o parte din proteinele serice se rețin în cașcaval și nu trec în zer [54].

Zerul acru, rezultă din producția de iaurt, brânză de vaci și brânză topită. La producerea iaurtului se obține în jur de 75% de zer acru din lapte procesat, care are un conținut de proteine, lactoză și pH mai scăzut, dar un conținut mai mare de calciu, fosfor și acid lactic, comparativ cu zerul dulce. Conținutul proteic al zerului acru și dulce este foarte similar, însă, cantitatea de aminoacizi liberi poate varia și depinde de gradul de hidroliză a caseinei la fabricarea brânzeturilor. Comparativ cu laptele, cantitatea de aminoacizi liberi în zerul dulce este aproximativ de 4 ori mai mare, iar în zerul acru de 10 ori (Tab. 1.1) [55, 56].

Tabelul 1.1. Compoziția comparativă a diferitor tipuri de zer [59, 60]

Componente	Zer dulce	Zer acru	Zer sărat
Conținut solid total, %	16,8±0,01	2,86±0,07	8,9±0,01
Cenușa, %	0,7±0,08	0,21±0,01	1,7±0,11
Proteină totală, %	10,8±0,4	1,73±0,01	1,0±0,1
Azot fără proteine, %	0,01±0,0	0,006±0,001	0,01±0,0
pH	6,4±0,02	4,2±0,02	5,5±0,01
Lactoză, %	2,9±0,03	0,7±0,02	2,4±0,3
Acid lactic, %	0,1±0,03	0,2±0,02	0,07±0,001
Ca (mg 100·g ⁻¹)	20±3	140±10	80±1
K (mg 100·g ⁻¹)	100±20	10±0,0	50±6
Mg (mg 100·g ⁻¹)	10±1	10±1	10±6
Na (mg 100·g ⁻¹)	400±20	30±10	1100±50
Fosfat anorganic (mg 100·g ⁻¹)	10±3	3±1	10±3
Fosfat total (mg 100·g ⁻¹)	30±6	10±3	20±1

Zerul sărat este un produs lactat secundar, relativ mai puțin studiat și utilizat în industria produselor lactate, datorită conținutului ridicat de sare și a costurilor ridicate de prelucrare și valorificare. Cantitatea de zer sărat, obținută zilnic reprezintă între 2 și 5% din totalul zerului generat la producerea cașcavalurilor de tip tare, de exemplu *Cheddar*, *Colby*, are un pH de aproximativ 5,2 și un conținut de sare, ce variază de la 4,1 până la 10% [57, 58]. Concentratele obținute din zerul sărat se caracterizează prin hidrofobicitate scăzută, activitate a grupelor tiol ridicată, dimensiune redusă a particulelor (Tabelul 1.1) [59].

1.1.2. Compoziția chimică a zerului

Compoziția chimică a zerului este condiționată atât de metoda și tehnologia procesării primare a laptelui, cât și de utilajul utilizat. Tipul produselor lactate primare obținute influențează conținutul solid și chimic al zerului [12, 58, 61-66].

Zerul conține 93-95% de apă și cca 50% din constituenții laptelui, cum ar fi lactoza (~ 70%, în funcție de aciditatea zerului), proteine (~ 14%), minerale și unele lipide [12, 67].

Alături de compușii principali, în zer au fost depistate peste 250 de formațiuni, ce conțin circa 100000 de structuri moleculare care se află în stare dizolvată (la scară nanometrică) și dispersată coloidal (grupuri), precum și sub formă de suspensii (praf de cazeină) și emulsii (grăsimi din lapte), inclusiv și substanțe azotoase neproteice, conținutul cărora deviază în dependență de modul de fabricare a produselor lactate primare [49].

Lactoza reprezintă glucidul principal al laptelui, care la fabricarea produselor lactate primare, circa 70% trece în zer. De menționat, că utilizarea lactozei, și anume extragerea, cristalizarea, izomerizarea rămâne o problemă primordială, fiind subiectul multor cercetări și dezbateri [68, 69].

Cantitatea proteinelor serice ale zerului din laptele diferitelor specii de mamifere poate varia de la 6 până la 10 g/L. Principalele proteine serice ale zerului sunt: β -lactoglobulina (β -Lg) și α -lactalbumina (α -La), albumină serică bovină (BSA); imunoglobuline și unele fracții de cazeină (CSN). Așa-numitele substanțe proteice „minore” sunt: glicomacropptide, proteozo-peptone, lactoferină, lactoperoxidaza, lizozima, numeroase substanțe bioactive și enzime [70- 72].

Lipidele zerului acționează benefic la procesele biochimice de digestie și sunt mai dispersate decât în lapte. Zerul dulce proaspăt conține un procent mic de grăsime (~0.05%) care este compus din aproape 66% lipide nepolare și 33% lipide polare. Frațiunea nepolară conține în principal triacilgliceroli și diacetilgliceroli, în timp ce fracțiunea polară constă în principal din fosfolipide cu 38,5% de fosfatidiletanolamină, ~14% de fosfatidilcolină, ~32,6% de sfingomieline, ~5,2% de fosfatidilinositol și ~9,6% de fosfatidilserină [73].

La procesarea primară a laptelui, aproape toate macro- și microelementele trec în zer. Compoziția minerală a zerului depinde, în primul rând, de tipul produsului lactat primar rezultat, de perioada anului, de condițiile de procesare și de alți factori. De exemplu, cantitatea de Ca, P și Mg în zer este determinată de conținutul lor inițial în lapte și de conținutul proteic. Pe de altă parte, conținutul ridicat de minerale în zerul acru (7,9 g/L), comparativ cu cel al zerului dulce (5,3 g/L), este asociat cu eliberarea de calciu și fosfor din miceliile de cazeină la acidifierea laptelui la valorile pH de 4,6. Principalele microelemente ale zerului sunt fierul, zincul, cupru, cobalt, etc. și se conțin în mai mult de 20 de compuși, iar ultra-microelementele în aproximativ 16 compuși [74-76].

Zerul conține acizii organici (lactic, citric). E logic, că cota parte a acidului lactic, care este un produs al fermentării parțiale a lactozei este de 4,2 mai mare în zerul acru, decât în cel dulce [12, 77]. Conținutul unor enzime în zer este determinat de procesarea primară a laptelui [78].

1.1.3. Frațiile proteice ale zerului

Proteinele zerului sau proteinele serice ale zerului (PSZ) reprezintă fracția proteică rezistentă la acțiunea enzimelor și/sau acizilor la procesarea primară a laptelui, care trece ulterior în zer. În dependență de sursa laptelui și de tipul zerului, conținutul acestor proteine variază. De exemplu în laptele bovin, circa 20% constituie PSZ, iar restul 80 % - cazeina. Dacă analizăm conținutul PSZ în zer, atunci, cota parte a acestora este de 90 %, restul 10% revine din nou cazeinei [79].

Fracțiile proteice majore ale zerului, după cum a fost menționat anterior, sunt: β -lactoglobulina, α -lactalbumina, imunoglobulinele, albumina serică bovină, lactoferina bovină și lactoperoxidaza (LP), împreună cu alte componente minore. PSZ sunt molecule globulare cu un conținut substanțial de motive α -helix, în care aminoacizii acizi/bazici și hidrofobi/hidrofili sunt distribuiți într-un mod destul de echilibrat de-a lungul lanțurilor lor polipeptidice, ce posedă proprietăți biologice importante fiind implicate în diverse procese fiziologice.

Înțelegerea structurii și stabilității proteinelor din zer este esențială, pentru explicarea eventualelor modificări fizico-chimice la procesul extragerii proteinelor serice în diferite produse proteice [51].

β -Lactoglobulina, constituie 50%-62% din proteinele zerului și 12% din conținutul proteic total al laptelui. În condiții fiziologice β -Lg se află sub formă de dimer cu echilibru spre forma monomerică, ceea ce permite transformarea dimerului în monomeri nativi [83, 84]. Fiecare monomer reprezintă o proteină mică globulară cu masa moleculară de cca 18,3 kDa cu structură secundară și terțiară definită, ce constă din 162 de aminoacizi, dintre care 84 - aminoacizi esențiali

și cinci resturi de cisteină, (2 legături disulfidice (Cys66–Cys160 și Cys106–Cys199) și un reziduu de cisteină liber) (Fig. 1.1) [83]. Echilibrul spre formarea monomerului din dimer are loc când concentrația β -Lg este joasă (mică), puterea ionică mică și pH-ul este mai mic de 3.5 [85].

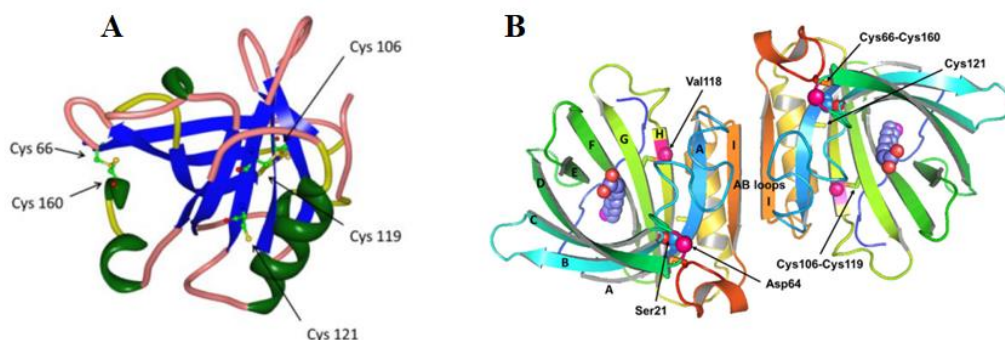


Fig. 1.1. Structura β -Lg cu 5 resturi de cisteină și punți disulfidice:
A – forma monomerică, B – forma dimerică [86, 87]

Astfel β -Lg poate asocia și disocia în dependență de pH mediului [88]. Pe de altă parte, unii autori [84, 89] au arătat ca β -Lg există sub formă de monomer nu numai la un pH mai mic de 3,5, dar și la pH mai mare de 7,5 [90], iar la pH între 3,7 și 5,2 dimerul β -Lg tetramerizează formând octamer [84]. Respectiv, β -Lg poate exista sub formă de agregate tetramerice, octamerice și multimerice în diverse condiții ale mediului [91].

α -Lactalbumina, reprezintă 20% - 25% din PSZ. Sunt proteine mici, formate din 123 resturi de aminoacizi cu masa moleculară de 14.2 kDa și proprietăți acide (pH 4-5), afinitate înaltă față de ionii de Ca^{2+} și alți cationi bivalenți. Legarea calciului la α -La este necesară pentru formarea corectă a punților disulfidice pe parcursul plierii cu alte proteine [92].

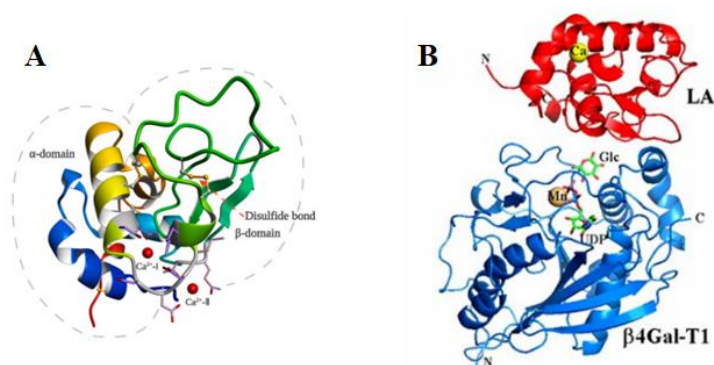


Fig. 1.2. Structura α -La: A – α -La cu domeniu α -helix și domeniu β -sheet – , B – α -La și complexul lactose syntase [94, 95]

Există trei variante genetice a α -La, A, B și C, dar numai varianta B se găsește în laptele bovinelor. α -La este o proteină reglatoare a complexului enzimatic *lactose syntase*, iar concentrația lactozei în lapte este direct legată de concentrația α -La (Fig. 1.2) [93-96]. Lactoza este o

componentă extrem de importantă a laptelui responsabilă pentru menținerea a 50% din presiunea osmotică, fiind respectiv o proprietate indirectă și a α -La [97, 98].

Molecula nativă de α -La constă din două domenii: un domeniu mare α -helix și un domeniu mic β -sheet (β -coli), conectat la bucla de legare a calciului [99]. Domeniul mare helicoidal conține patru α -helixuri ce corespund aminoacizilor 5-11, 23-34, 86-98, și 105-109 și trei domenii helicale (301-helical) ce corespund aminoacizilor 12-16, 101-104 și 115-119. Domeniul mic β -coli este format din triplu catenar antiparalel β -sheet, catene triple antiparalele (aminoacizii 40-50) și domenii scurte 310-helicale (aminoacizii 76-82). Două domenii sunt conectate prin punțile disulfidice (aminoacizii 73 și 91), creând regiunea Ca^{2+} bucle de legătură. Adicional două punți disulfidice sunt localizate în structura alfa helicoidală (aminoacizii 6, 120 și 28, 111) și o punte disulfidică în domeniul β -coli (aminoacizii 61, 77), contribuind la stabilizarea conformației native a α -La [98, 99].

BSA nu este sintetizată în glandele mamare, dar apare în lapte prin transportul pasiv din fluxul sanguin. BSA este o proteină formată din 582 de resturi de aminoacizi, masa moleculară fiind de 66,267 kDa. Se caracterizează printr-un conținut mic de triptofan și metionină și un conținut mare de cisteină și aminoacizi ce au sarcină, acizii glutamic și aspartic, lizină și arginină [100]. Molecula proteică de BSA este formată din trei domenii omoloage (I, II, III) care se împart în nouă bucle (L1-L9) de către 17 legături disulfidice. Posedă o singură grupă sulfhidrilică (Cys 34). În structura secundară a BSA predomină alfa-helixul (67%). Restul catenei polipeptidice este reprezentat prin curburi și regiuni flexibile extinse dintre domenii fără beta structuri. BSA ca și β -Lg are 1 grupă SH liberă (Cys34) și 17 legături S-S (Fig. 1.3) [101].

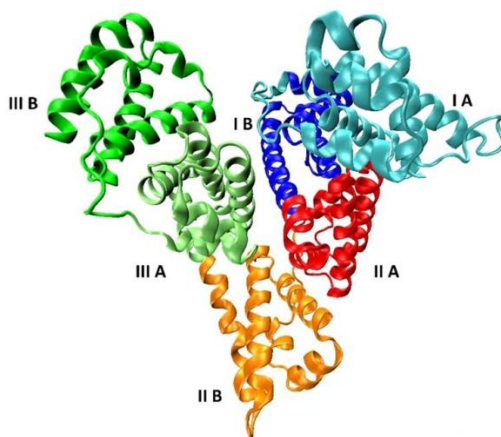


Fig. 1.3. Structura BSA, cele șase subdomenii BSA sunt evidențiate cu culori diferite [102]

Cazeinele sunt compuse în esență din patru tipuri diferite, și anume cazeinele κ , α_{s1} , α_{s2} și β . În condițiile biologice ale laptelui, moleculele de cazeină se asociază pentru a forma ansambluri supra-moleculare numite micelii de cazeină, care se află în echilibru dinamic cu faza solubilă a

laptelui. Caracteristica unică a cazeinelor este modificările lor post-tranlaționale, care au ca rezultat fosforilarea la resturi seril și rareori treonil. Prin urmare, cazeinele sunt fosfoproteine care conțin aproximativ 80% din conținutul total de proteine al laptelui [103].

Cazeinele sunt alcătuite din multe componente și principalele tipuri sunt α_{s1} -cazeina, α_{s2} -cazeina, β -cazeina și κ -cazeina așa cum au fost definite și validate prin analiza secvențelor ADN. Există urme de γ -cazeină care apar în mod natural din cauza proteolizei limitate a β -cazeinei de către plasmină. Principalele componente ale cazeinei au mai multe variante genetice și conțin un număr variabil de reziduuri fosfoseril, în special α_{s2} -cazeina care prezintă o mare variabilitate în fosforilare (Fig. 1.4) [104, 105].

κ -cazeina conține un singur rest fosfoseril și este, de asemenea, glicozilată. O altă caracteristică unică a cazeinelor este o cantitate mare de resturi de propil, în special în β -cazeină, care afectează foarte mult structura cazeinelor, deoarece reziduurile de prolină perturbă formarea α -helicei și structurii β -sheet. În plus, toate proteinele cazeinice au diferite regiuni hidrofobe și hidrofile de-a lungul lanțului proteic [106].

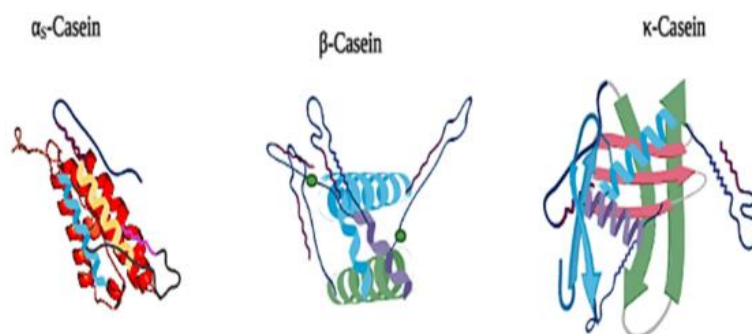


Fig. 1.4. Structura cazeinei [105]

α_s -cazeinele sunt proteinele cazeinice majore care conțin 8-10 grupări seril fosfat, în timp ce β -cazeina conține aproximativ 5 resturi de fosfoserină și este mai hidrofobă decât α_s -cazeinele și κ -cazeina. Deoarece α_s -cazeinele și β -cazeinele sunt foarte fosforilate, ele sunt sensibile la concentrația de săruri de calciu, adică vor precipita cu excesul de ioni de Ca^{2+} . Spre deosebire de alte cazeine, κ -cazeinele sunt glicoproteine și au doar o grupă fosfoserină. Prin urmare, sunt stabile în prezența ionilor de calciu și joacă un rol important în protejarea altor cazeine de precipitare și stabilizează miceliile de cazeină. Cazeina nu este sensibilă la căldură, iar temperaturile de până la 120 °C sau peste 120 °C determină ca cazeina să devină treptat insolubilă. Pe de altă parte această proteină este sensibilă la pH și precipită în punctul izoelectric (pI) [105, 107].

Imunoglobulinele, sunt o familie de anticorpi bioactivi din zer. Proteinele din zer conțin aproximativ 10-15% imunoglobuline sau anticorpi (Fig. 1.5). Imunoglobulinele și lactoferina sunt

cele două componente proteice minore din zer cu activitate antimicrobiană dovedită. Imunoglobulinele comune includ IgG, IgA și IgM [108].

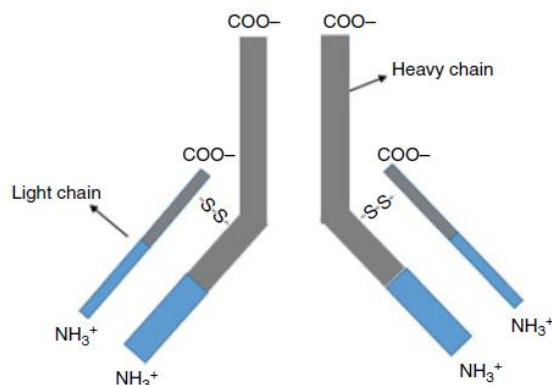


Fig. 1.5. Diagrama schematică a structurii imunoglobulinelor. Culoarea albastră reprezintă regiunile variabile, iar culoarea gri reprezintă regiunile constante [111]

IgG a fost găsit la concentrații de 0,6-0,9 mg/mL. Conform rezultatelor unui studiu *in vitro*, IgG bovină la concentrații de până la 0,3 mg/mL a suprimat sinteza IgG, IgA și IgM umane cu până la 98%. Pe baza acestor constatări, cercetătorii au concluzionat că laptele de bovine are un potențial de a modula răspunsul imun la subiecții umani [109, 110]. Imunoglobulinele leagă bacteriile, toxinele și alte molecule dăunătoare și le transportă în siguranță din organism. Imunoglobulinele din produsele lactate asigură protecția la boli [111].

Lactoferrina (LF), o glicoproteină, care leagă fierul aparținând familiei proteinelor transferine. A fost izolată pentru prima dată în 1939 din laptele de bovine (circa 1,7 %) și în 1960 sa dovedit a fi principala proteină care leagă fierul în laptele matern (circa 17 %). Lactoferrina se găsește și în secrețiile mucoase precum lacrimile, saliva, mucusul vaginal, plasma seminală, secrețiile nazale și bronșice, bilă, lichidele gastrointestinale și urină. Este prezentă în plasmă în concentrații relativ scăzute (Fig. 1.6 A) [112].

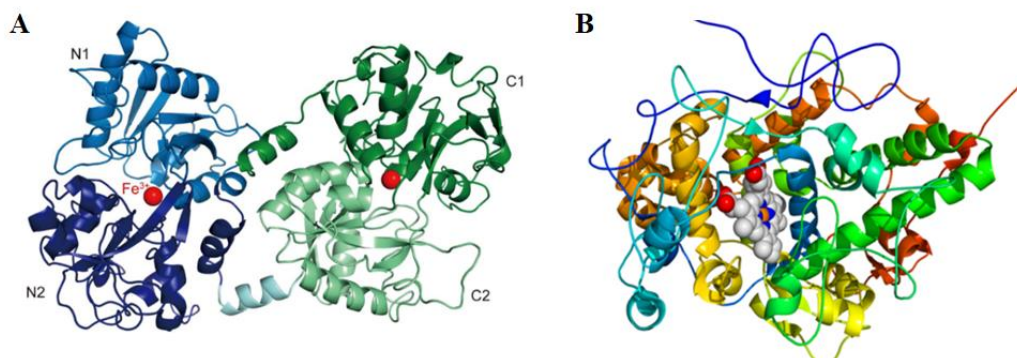


Fig. 1.6. Structura lactoferinei – A, structura lactoperoxidazei – B [87]

Lactoferina, ca și celelalte transferine, are o greutate moleculară de aproximativ 80 kDa și structura sa include doi lobi, fiecare capabil să cheleze reversibil doi ioni Fe^{+3} per moleculă. Ambii lobi au același pliu, în concordanță cu identitatea lor de secvență de ~40%. În fiecare lob, două domenii, denumite N1 și N2, sau C1 și C2, includ o fisură adâncă care conține situl conservat de legare a fierului. De obicei, este doar aproximativ 15% saturată cu fier, ceea ce indică faptul că cei doi lobi nu leagă complet fierul. LF, are o afinitate de două ori mai mare decât a transferinei serice pentru fier [87, 113, 114].

Lactoperoxidaza (LP) este o enzimă din clasa oxidoreductazelor, aparținând familiei peroxidazelor și se găsește într-o gamă largă în laptele mamiferelor, inclusiv la om (Fig. 1.6 B). Această enzimă este stabilă la căldură și este inactivată după 15s la 78°C. Sistemul LP este format din 3 componente: LP, tiocianat (SCN^-) și peroxid de hidrogen (H_2O_2). Sistemul este activ, în cazul când cele 3 componente sunt prezente în cantități suficiente. Sistemul LP are proprietatea de a inhiba creșterea microbiană. LP constă dintr-un singur lanț polipeptidic de 612 resturi de aminoacizi și este o glicoproteină de 78 kDa cu o grupare hem la locul său activ. LP are stabilitate termică ridicată în lapte și a fost folosit ca indice al eficienței de pasteurizare a laptelui; enzima își manifestă activitatea maximă în lapte la pH 6.0. LP catalizează oxidarea tiocianatului de peroxid de hidrogen pentru a produce tiocianogen, care este apoi hidrolizat la hipotiocianat [87, 115-117].

Sistemul LP poate inhiba creșterea și metabolismul diferitelor specii de microorganisme, poate fi aplicat la temperaturi ambientale și este recomandat ca alternativă la răcire pentru conservarea laptelui crud și a altor produse lactate [118]. Efectul antimicrobian al sistemului LP provine din reacția hipotiocianatului instabil cu grupările sulfhidril din proteinele membranei celulare bacteriene.

1.2. Mecanisme de agregare a PSZ și de izomerizare a lactozei în lactuloză

Agregarea PSZ implică interacțiunea grupelor sulfhidrilice (SH) libere cu legăturile S-S ale proteinelor, ce conțin cisteină precum β -Lg, k-caseina (k-CSN), α -La și BSA prin interacțiunile $-\text{SH}/\text{S-S}$ [119]. Aceste interacțiuni dintre proteine duc la alipirea ireversibilă a proteinelor în complexe proteice de diferite mărimi moleculare ce depind de temperatură și compoziția proteică.

1.2.1. Acțiunea temperaturii, a pH-ului și a salinizării asupra proteinelor din zer

Proteinele din zer sunt termic labile (heat-labile). În corespundere cu datele lui Donovan and Mullvihill (1987), temperaturile înalte scad stabilitatea acestora în următoarea ordine: $\text{PP} > \alpha\text{-La} > \beta\text{-Lg} > \text{BSA} > \text{Ig}$ [120]. Denaturarea termică a proteinelor din zer este un proces din două etape. În prima are loc deplierea, care poate fi reversibilă sau ireversibilă și include agregarea, care, de obicei, urmează după deplierea ireversibilă. Tratarea termică cauzează alterări semnificative a

structurii proteinelor, ceea ce duce la modificarea proprietăților fizico-chimice, inclusiv a solubilității lor, capacității de reținere a apei, emulsifiere, spumare și cea de gelifiere. Spre deosebire de cazeină, proteinele din zer sunt complet denaturate după 5 minute de încălzire la temperatură mai mare de 90 °C. De fapt, denaturarea proteinelor din zer începe la 65°C, în special pe parcursul încălzirii laptelui la o temperatură mai mare de 80°C. După datele lui Duranti et al. (1989) încălzirea la temperatura 85 °C este critică pentru denaturarea proteinelor din zer. Gradul de denaturare a proteinelor este determinat de gradul denaturării β -Lg, deoarece reprezintă 50% din totalul proteinelor din zer [120-122].

Acțiunea temperaturii și pH-ului asupra structurii β -Lg. Proprietățile termice ale β -Lg au o importanță comercială considerabilă datorită calităților funcționale conferite produselor lactate ca rezultat al agregării termice a acestei proteine. În consecință, aspectul menționat al comportamentului proteic este abordat în multiple lucrări experimentale [87].

La un pH neutru, punctul median al tranzițiilor termice de desfășurare, determinat prin calorimetrie cu scanare diferențială (DSC), este de ~70 °C, după care dimerul proteic disociază și moleculele constitutive încep să se desfacă [123]. Acest proces expune la suprafață grupa tiol liberă a Cys121 (situat la capătul C-terminal al catenei H) și o serie de reziduuri hidrofobe, ceea ce duce la posibilitatea unei asocieri intermoleculare atât covalente, cât și hidrofobe [124, 125].

În amestecurile de β -Lg, α -La și BSA sau de β -Lg și unul sau altul dintre α -La și BSA la un pH 6,8, care sunt supuse la temperaturi ridicate, au fost observate specii homo-polimerice și hetero-polimerice cu punți disulfidice [126].

Formarea legăturilor disulfidice α -La - α -La (α -La nu are cisteină liberă) este atribuită catalizării de către BSA sau β -Lg [126]. La un pH scăzut, unde proteina este monomerică, denaturarea este în mare măsură reversibilă la temperaturi sub 70°C [127]. Majorarea temperaturii mai mult de 70°C duce la formarea de agregate mari, dar, spre deosebire de comportamentul la un pH neutru, agregatele sunt predominant legate necovalent [128].

Procesul de denaturare este complex și influențat de așa factori precum pH-ul, concentrația proteinei, mediul ionic, varianta genetică a proteinei și prezența liganzilor. Scăderea pH-ului sau adăugarea *liganzilor la situl de legare* poate majora rezistența proteinei la despachetarea indusă de încălzire [129-131].

Efectul temperaturii asupra α -La. Forma *Holo* a α -La suferă o desfacere termică la o temperatură mai mică decât cea caracteristică pentru β -Lg [132]. Rolul ionilor de calciu legați pare să confere stabilitate structurii terțiare. Cu cantități mai puțin decât echimolare de calciu legat, tranziția termică de despachetare este redusă substanțial, scăzând la aproximativ 35°C pentru

forma *apo* a α -La [132, 133]. Prezența ionilor de calciu accelerează, de asemenea, rata de repliere a α -La cu o magnitudine de două mai mare. Prezența ionilor de calciu ajută, de asemenea, la replierea și formarea legăturilor disulfidice corecte ale proteinei denaturate reduse [134-136].

În prezența β -Lg sau BSA, fiecare dintre acestea având o grupă SH liberă, α -La formează oligomeri de tipul β -Lg - α -La, α -La - BSA, inclusiv α -La - α -La, în condițiile de temperaturi ridicate [137]. α -La (fără o grupă tiol liberă) nu formează oligomeri legați prin grupa disulfidică, ceea ce indică la faptul că reacțiile de schimb disulfură-sulfhidrilă intermoleculare joacă un rol important în formarea oligomerilor α -La - α -La [126, 138].

Efectul temperaturii și a denaturanților chimici asupra structurii și stabilității lactoferinei. Există studii, ce admit legarea ionilor de calciu cu LF bovină, probabil de grupele de acid sialic ale glicanului N-legat de asparagină, cu constante de disociere micromolare; ambele forme *apo*- și *holo* ale LF bovine legate de calciu sunt mai stabile la acțiunea factorului termic și la denuranți chimici [139, 140]. Formele legate de calciu par să reducă eliberarea indusă de LF a fracțiunilor de lipo-polizaharide din membranele bacteriene [139].

A fost studiată, de asemenea, stabilitatea termică a LF bovine singure și în asociere cu principalele proteine din zerul bovin, β -Lg (asociere slabă), α -La (asociere nedetectabilă) și BSA (asociere slabă 1:1) [141, 142]. Stabilitatea LF este de așa natură încât condițiile standard de pasteurizare (dar nu și tratamentul la temperaturi foarte ridicate) sunt susceptibile de a avea un efect redus asupra structurii și proprietăților, în special asupra proprietăților imunologice [143].

Rolul β -Lg, α -La și BSA în formarea compușilor proteici. A fost stabilită incapacitatea α -La de a forma agregate la acțiunea temperaturilor înalte în lipsa β -Lg. Stabilitatea înaltă la temperaturi mari a α -La se datorează parțial structurii secundare, ce nu conține grupe sulfhidrilice –SH libere [144]. Pe durata acțiunii temperaturilor înalte au fost identificate cinci etape a agregării α -La [145-147].

Prima etapă reprezintă denaturarea α -La, la temperaturi mai mici de 90°C, și poate fi reversibilă. II etapă – denaturarea α -La, la temperaturi mai mari de 90°C și este ireversibilă. Ireversibilitatea reacției se datorează reacțiilor intramoleculare S-S, cu formarea monomerilor modificați (forme monomerice nenative) și a polimerilor legați prin punți disulfidice S-S, formarea cărora este catalizată de grupele libere –SH, care la rândul său s-au format la ruperea legăturilor S-S. Grupele –SH libere în speciile monomerice nenative pot participa în reacții de schimb reciproc intramoleculare (etapa III) și cauzează formarea dimerilor și oligomerilor (etapa IV). Oligomerii mari disociază parțial la răcirea la temperatura de 25°C (etapa V) [148-151].

Havea et. al. (2000) au presupus că la încălzire, BSA nativă se transformă într-un monomer conformațional diferit de cel inițial, ce duce la expunerea pe suprafața moleculei proteice a grupelor –SH către alte structuri. Aceste grupe libere –SH pot rapid interacționa cu alte molecule reactive de BSA, formând un dimer, apoi un trimer și așa mai departe, prin reacțiile de interschimb –SH/S-S [152].

Formarea unor astfel de *molten globule* (MG) inițiază agregarea cu alte molecule proteice din zer, ce duce la gelifiere.

BSA reactivă se poate asocia cu forma proteică α -La –*molten globule* (MG-like α -La), urmare a acțiunii temperaturilor înalte, formând complexe ireversibile prin intermediul legăturilor hidrofobice. Pe parcursul încălzirii se poate forma o combinație din două proteine serice prin interacțiunile –SH/S-S, în așa fel încât grupa -SH liberă devine disponibilă din α -La (de la Cys6 sau Cys120) [153]. După ce se formează această adiție reactivă sunt posibile două reacții alternative. Prima, dintre α -La – *molten globule* (MG-like α -La), și BSA reactiv; rearanjarea ce rezultă din această reacție duce la formarea unor molecule de α -La, legate prin punți disulfidice. Pe de altă parte, continuarea formării legăturilor S-S în combinația reactivă poate rezulta în sporirea lor în forma nenativă a α -La [122].

În mixtura proteinelor serice menționate (β -Lg, α -La și BSA), BSA este mai efectiv decât β -Lg în accelerarea formării agregatelor cu α -La, ce poate fi posibil datorită formării într-un număr mai mare a agregatelor legate S-S în mixturile BSA/ α -La, decât în mixturile β -Lg/ α -La. Acest fenomen poate fi explicat prin numărul mare a punților disulfidice implicate în reacțiile de agregare a BSA/ α -La sau de capacitatea BSA de a denatura la temperaturi mai mici [152, 154].

Diferențele în ceea ce privește diferite reacții de comportament a proteinelor serice (β -Lg, α -La și BSA) și mixturii acestor proteine la acțiunea temperaturilor înalte (încălzire), este datorată în mare măsură capacității BSA și β -Lg, dar nu a α -La, ce suferă o auto-inițiere a reacțiilor de interschimb –SH/S-S, și capacității α -La de a forma agregate inter-proteice cu BSA și β -Lg [145, 155]. Prezența grupelor libere –SH în BSA și β -Lg este factorul principal pentru auto-inițierea reacțiilor de interschimb –SH/S-S. Rigiditatea gelului format în rezultatul combinării α -La și BSA sau α -La și β -Lg, este mai mare decât a BSA sau β -Lg aparte [151].

Există studii, ce descriu diferite modele de agregare a PSZ. Mulvihill și Donovan (1987) au presupus că agregarea proteinelor din zer, care în cea mai mare parte sunt prezentate de către β -Lg, implică două etape de bază. Prima, este desfacerea (*unfolding*) structurii inițiale împachetate (*folding*) a β -Lg globulare, în a doua etapă are loc asocierea moleculelor *unfolded* cu formarea ireversibilă a complexilor proteici [120]. La temperatura de 20°C, β -Lg există într-un echilibru dintre forma sa dimerică și monomerică. La o temperatură mai mare de 30°C la valori ale pH-ului

între 6 și 9, dimerul disociază în monomeri. Această disociere este reversibilă la temperaturi joase. La temperaturi înalte, β -Lg denaturată își pierde structura sa nativă secundară și terțiară, iar grupele -SH ascunse devin în aceste condiții disponibile pe suprafața moleculei. În dependență de temperatura de tratare β -Lg denaturată fie că revine la conformația sa nativă fie este implicată în reacții de agregare ireversibile (la $> 70^\circ\text{C}$), care duce la formarea a două tipuri de agregate: mici (A_1 ; prin oxidarea grupelor -SH și/sau S-S interschimb); mari (A_n ; prin interacțiuni nespecifice fără participarea grupelor -SH). Mecanismele propuse de Mulvihill și Donovan (1987) se referă la agregatele β -Lg și la β -Lg izolată din ultrafiltratul din lapte care a fost prelucrat termic la temperatura de $60 - 90^\circ\text{C}$ de la 4 până la 240 min la pH de la 6.00 la 9.00.

Steventon et al. (1991) au descris procesul de gelifiere a concentratelor proteice din zer (CPZ), și anume doar la CPZ ce conține 75% de proteine prelucrate termic la 85°C timp de 5 minute [156]. Autorii au presupus că procesul de denaturare și agregare a proteinelor globulare din zer constă din trei etape: denaturarea reversibilă/desfacerea, sau desfășurarea (*unfolding*); inițierea propagării; propagarea și agregarea. În corespundere cu acest model, β -Lg nativă dimerică de asemenea denaturează și disociază în doi monomeri. Pe parcursul etapei inițiale de agregare, monomerii interacționează formând dimeri, care apoi reacționează cu monomerii denaturați formând agregate mari pe parcursul etapei de propagare. Etapa de propagare duce la formarea polimerilor, cauzând gelifierea proteinelor din zer. Polimerii formați pot fi rezultatul interacțiunii între aceleași proteine (de exemplu β -Lg/ β -Lg sau BSA/BSA) sau între diferite proteine (de exemplu β -Lg/ α -La, sau β -Lg/BSA, sau α -La/BSA), însă în sisteme mai complexe, precum laptele au loc reacții dintre proteine serice și cazeină [157].

Roefs și De Kruif (1994) au prezentat un model aplicat pentru a demonstra căile de denaturare și agregare a proteinelor serice pe parcursul încălzirii, asemănător modelului Steventon et al. (1991), însă conține și etapa de finisare [158]. Totuși acest model se referă la β -Lg prelucrată la o temperatură relativ joasă ($65 - 70^\circ\text{C}$), în condiții de putere ionică mică a mediului și la pH neutru. La baza acestui model au stat datele lui Flory (1953) și Hiemenz (1984), conform cărora proteinele pot agrega într-un mod similar la monomerii etilenei și reacțiile de polimerizare pot avea loc prin reacții de polimerizare cu adăugare de radicali [159, 160].

Etapa de inițiere are loc când dimerul nativ pliat de β -Lg se desface și își expune grupele sale libere pe suprafață, devenind accesibile și reactive. La etapa de propagare în corespundere cu Roefs și De Kruif (1994), grupele reactive de -SH reacționează cu una din legăturile S-S ale monomerului β -Lg nendenaturat prin reacții de interschimb -SH/S-S formând legături S-S intermoleculare și eliberând grupe reactive noi libere -SH. Acest dimer reactiv, reacționează cu alți monomeri nendenaturați și așa mai departe. Se presupune că în acest model numai 1-SH

grupă/monomer și 1 din 2 legături S-S ale β -Lg sunt implicate în etapa de propagare, ceea ce înseamnă că pe parcursul reacțiilor de polimerizare se formează agregate liniare. Reacțiile de finisare se stopează, când se formează polimerul fără grupe reactive de -SH, în rezultatul reacției de oxidare a grupelor -SH cu formarea legăturii S-S. De asemenea în acest model se subliniază faptul că numai posibila formare a agregatelor prevede legături S-S dintre monomeri și că cantitatea agregatelor depind în mare măsură de cantitatea inițială al acestor monomeri. Dacă alte proteine din zer cum ar fi α -La și BSA sunt prezente, schema reacției ar putea fi extinsă cu o treaptă de extrapropagare pentru a acomoda reacția dintre β -Lg și α -La sau BSA [158].

Un alt model propus de Oldfield și al. (1998) îmbunătățește modelul descris de către Roefs și De Kruif [161]. În corespundere cu acest model, sunt reactive nu numai grupele -SH ce se formează în rezultatul denaturării și agregării, dar și grupele hidrofobice, care sunt expuse la etapele inițiale ale acestor reacții. Aceste grupe hidrofobice inițiază formarea agregatelor de β -Lg hidrofobic-asociate, care rapid sunt transformate în agregate cu legături S-S la acțiunea temperaturilor înalte (mai mari de 75 °C). În prezența α -La, în dependență de temperatură, β -Lg inițiază reacțiile inter proteice cu α -La formând agregate hidrofobice β -Lg/ α -La, la temperaturi mai mici de 80°C și agregate cu legături S-S β -Lg/ α -La, la temperaturi mai mari de 80°C [161].

Verheul et. al. (1998) au încercat să îmbunătățească modelul lui Roefs și De Kruif prin investigarea mecanismului agregării β -Lg, induse de temperaturile înalte cu excepția diapazonului specific de condiții aplicate la Roefs și De Kruif [162].

În conformitate cu Oldfield et. al. (1998) și alte modele, acesta implică interacțiuni necovalente pe parcursul agregării β -Lg. S-a stabilit că agregarea indusă de temperaturile înalte a β -Lg are loc în două etape: denaturarea/desfacerea (unfolding); agregarea prin reacții fizice (interacțiuni necovalente) și chimice (-SH/S-S reacții de schimb) sau combinarea acestora. Contribuția ambelor tipuri de reacții pe parcursul agregării depind extrem de mult de temperatură, pH și puterea ionică a sistemului β -Lg. De exemplu, implicarea reacțiilor chimice este amplificată de temperaturile înalte de fierbere (mai mari de 85°C), valori mari ale pH (> pH 6), putere ionică joasă (< 0.1 M NaCl), pe când reacțiile chimice sunt sporite de temperaturi joase de fierbere (65 - 85°C), valori mici ale pH (< pH 6) și putere ionică înaltă (> 1.0 M NaCl). La etapele inițiale a agregării induse de temperatură a β -Lg, interacțiunile necovalente joacă un rol în disocierea dimerilor nativi în monomeri [163]. Monomerul nou format, care deseori se referă la *molten globule*, are trei grupe -SH libere și suprafață hidrofobică adezivă [161, 164, 165]. Astfel, monomerul este reactiv și inițiază formarea dimerilor, trimerilor și tetramerilor nenativi prin reacții de schimb -SH/S-S, și în o anumită măsură prin interacțiuni necovalente [166, 167].

Sedimentarea proteinelor în punctul izoelectric (pI). „Punctul izoelectric (pI) este definit ca valoarea pH la care proteina/peptida are o sarcină netă de zero (Smoluch et al., 2016)” [170, 171]. Proteinele au un pI diferit în funcție de tipul și numărul de aminoacizi constituenți. Proteina poate avea diferite stări de sarcină, în funcție de starea soluției și sunt separabile la o anumită diferență al pI. Este important să se calculeze pI pentru fiecare proteină, aproximativ el poate fi determinat datorită aminoacizilor din compoziția proteinei. Valoarea exactă a pI este dificil de stabilit fără o cercetare experimentală [171]. Sarcina electrică a unei proteine în soluție este determinată de numărul și gradul de disociere al grupărilor acide sau bazice ale aminoacizilor din componența ei în funcție de valoarea pH al mediului, aminoacizii se comportă ca acizi sau ca baze. Astfel, la trecerea curentului electric prin soluție, aminoacizii vor migra în mediu acid spre catod, iar în mediu alcalin - spre anod. La o anumită valoare a pH, migrarea în câmpul electric nu are loc, aminoacidul găsindu-se sub formă de dipol, în această stare se exercită forțe de atracție reciprocă între grupările COO^- și NH_3^+ , care se numește amfiion (ion bipolar), ce se egalează cu zero și are loc o aglomerare a moleculelor din soluție și solubilitatea devine minimă. Valoarea pH la care migrarea proteinelor sau a aminoacizilor într-un câmp electric este nulă, poartă denumirea de punct izoelectric pI. El are valori diferite pentru fiecare aminoacid sau proteină [172].

Variația valorii pH la diferite procesări ale mediilor disperse este neomogenă, generând condiții de sedimentare a PSZ în punctul izoelectric și care este determinată de regimurile de procesare și obiectivele propuse.

Variația valorilor pH modifică interacțiunile electrostatice dintre proteine. Proteinele pot forma agregate mai dense la valorile pI caracteristice lor, deoarece între ele nu există repulsie. La deviația moleculelor de la pI propriu lor, structura rețelei poate fi slăbită, datorită forțelor de respingere între proteine [169].

Salinizarea proteinelor. Salinizarea proteinelor este o metodă de precipitare a proteinelor, ce are la bază fenomenul reducerii solubilității proteinelor la creșterea concentrației sărurilor și reprezintă ruperea legăturii între proteină/polimer și solvent, solvatează moleculele de sare introdusă, duce la deshidratarea moleculelor de polimer și înlăturarea sarcinii. Masa moleculară relativă, sarcina și capacitatea hidrofilă a proteinei sunt parametrii principali, ce influențează salinizarea [44].

Forța ionică a soluțiilor de proteine crește la adăugarea sărurilor, solubilitatea scade, iar proteinele precipită. Acest proces se explică prin: moleculele de sare concurează cu moleculele de proteine în legarea cu apa; unele proteinele globulare precipită la forțe ionice foarte scăzute sau în

apă pură, datorită capacității proteinelor de a interacționa selectiv, formând complecși, care la interacțiunea cu mai multe molecule de proteine, cauzează precipitarea lor [173].

Unele săruri au efecte comune asupra structurii solventului care duc la scăderea solubilității proteinelor și salinizarea lor. Moleculele de proteine se asociază între ele, întrucât interacțiunile proteină-proteină devin energetic mai favorabile decât interacțiunea proteină-solvent. Proteinele au puncte de salinizare caracteristice, iar acestea sunt utilizate în separarea proteinelor din extractele brute. Cea mai eficientă regiune de salinizare se află la punctul izoelectric al proteinei, deoarece toate proteinele prezintă solubilitate minimă în soluții cu putere ionică constantă în punctele lor izoelectrice [174, 175].

Formarea fosfat-cazeinatului de calciu. Prezența cazeinelor în zer, confirmă faptul agregării fosfatului de calciu coloidal cu cazeinatul de calciu prin formarea fosfat-cazeinatului de calciu. În lapte (pH 6,47 – 6,67) sărurile de calciu sunt reprezentate, în deosebi, de fosfați, ce posedă o solubilitate scăzută și un grad mic de disociere. Numai o mică parte poate fi găsită sub formă de soluție pură, iar cea mai mare parte – sub formă de soluție coloidală [104, 176].

Fosfat-cazeinatul de calciu se formează la interacțiunea ionilor de calciu cu grupele carboxile și serinfosfate ale cazeinei. În acest caz calciu reacționează cu două grupe -COOH și -OH^- aflate la distanțe mici, formând punți intermoleculare de calciu: -R-Ca-R [177]. Se presupune, că la formarea punților structurale (între doi radicali de fosfoserină) pot participa și ionii de hidrofosfat: $\text{-R-Ca-HPO}_4\text{-Ca-R-}$ sau dihidrofosfat $\text{-R-Ca-HPO}_4\text{-Ca-HPO}_4\text{-Ca-R-}$.

1.2.2. Mecanisme de izomerizare a lactozei în lactuloză

Reacția Lobry de Bruna – Alberda van Achenshtena sau (**LA- transformarea**) este reacția, ce are loc conform ipotezei teoretice contemporane despre transformările chimice ale glucidelor: cetoza (lactuloza) poate fi obținută din aldoze (lactoza). Pentru efectuarea acestei reacții este necesar ca lactoza să se afle în forma sa aciclică (tautomeră, aldehydă), ce manifestă proprietăți caracteristice pentru glucidele cu centru glicozid (anomer) [178]. La etapa incipientă al LA transformării sub acțiunea catalizatorilor acizi și alcalini trece în forma enolă ce este extrem de nestabilă [179]. LA-transformarea este condiționată de atingerea stării *mezomere* a moleculei de lactuloză datorită condițiilor specifice de transformare (mediul alcalin, temperaturi înalte, acțiunea curentului electric, etc.). Astfel, molecula de glucoză modificată se transformă în fructoză și se formează lactuloza. Vom menționa suplimentar că molecula de lactoză ca dizaharidă este formată din monoglucidele galactoză și glucoză pe când cea a lactulozei – din galactoză și fructoză [69].

Regruparea/rearanjamentul Amadori este o reacție între proteine și glucide, este faza incipientă a reacției Maillard, care are proprietatea de a fi reversibilă, unde lactoza reacționează cu aminele, asigură transformarea lactozei în lactuloză. Reacția reversibilă regroupării Amadori este reacția Heyns sau retro-rearanjarea Amadori (Fig. 1.7 A, 1.7 B) [180-182].

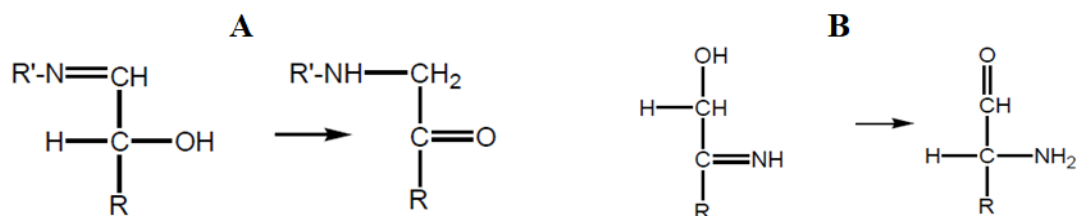


Fig. 1.7. Regruparea Amadori – A, Rearanjarea Heyns – B [182]

Mecanismele studiate permit înțelegerea diferitor procese de fracționare a PSZ în diferite condiții de procesare conform proprietăților acestora.

1.3. Metode de procesare a zerului

Conținutul solid, în special cel proteic, al zerului are o importanță semnificativă, datorită proprietăților sale funcționale cum ar fi solubilitatea, gelifierea, emulsificarea, spumarea, etc., pentru elaborarea metodelor, tehnicilor/tehnologiilor la valorificarea și utilizarea rezonabilă a componentelor zerului, ce au ca scop obținerea produselor noi, benefice pentru sănătate și procesarea pe un ciclu închis [20, 21].

Procedeele și metodele tradiționale de prelucrare a zerului sunt: termice (termocoagularea); chimice (precipitare cu reagenți); fizico-chimice (sedimentarea în punctul izoelectric, separarea cromatografică), separarea cu utilizarea membranelor (osmoza inversă; diafiltrare; microfiltrare; ultrafiltrare; nanofiltrare; dializă); biotehnologice (biosinteza; procesare microbiană, enzimatică); electrochimice (electrodializa; electroactivarea) [183-187].

Unele dintre aceste procedee nu au fost implementate pe scară industrială din cauza complexității, costului ridicat, rentabilității scăzute, selectivității reduse, sau denaturării termice și chimice, ce duc la diminuarea calității și valorii biologice a produselor finale [183].

Procesarea termică se bazează pe sensibilitatea proteinelor serice față de temperaturi ridicate, însă diminuează calitatea produselor obținute ca rezultat al denaturării termice a PSZ [188, 189].

Procesarea chimică constă în precipitarea componentelor zerului cu reagenți chimici și diferiți coagulanți de proveniență naturală și a celor sintetizate, dar necesită o purificare suplimentară a produselor finale [190-196].

Procesarea fizico-chimică constă în reactivitatea proteinelor la variația valorilor pH până la atingerea punctului izoelectric (precipitare izoelectrică), precipitarea termocalcică, ce are loc la temperaturi moderate și adaos de calciu [50, 197-199]. Fraționarea cromatografică a proteinelor din zer se bazează pe interacțiunea reversibilă dintre grupele funcționale ale proteinelor și a rășinei. Rășinile cationice (încărcate negativ), sau anionice (încărcate pozitiv) se utilizează pentru separarea proteinelor încărcate pozitiv de cele încărcate negativ [200-202]. Fraționarea cromatografică (cu simularea patului mobil, cu capcană magnetică de gradient înalt, adsorbția selectivă, cromatografia de deplasare, adsorbția membranară) asigură un grad ridicat de separare a fracțiilor proteice din zer, însă, necesită o durată mare de regenerare a rășinilor și sunt metode costisitoare.

Procedee cu utilizarea membranelor. Principalele tehnici de procesare cu utilizarea membranelor sunt: osmoza inversă (OI), diafiltrarea (DF), microfiltrarea (MF), ultrafiltrarea (UF) și nanofiltrarea (NF). O separare mai eficientă a proteinelor din zer este posibilă prin combinarea tehnicilor membranare cu schimbul de ioni [203-206]. Aplicațiile membranelor în prelucrarea zerului includ: a) concentrarea zerului în 3 etape (24%) cu OI și NF înainte de evaporare și uscare; b) obținerea izolatelor proteice din zer (90%); c) producerea concentratelor proteice din zer (35-80% proteine); d) transformarea lactozei prin fermentare (de exemplu, în etanol sau acid lactic) sau prin hidroliză enzimatică în reactoare cu membrană cu funcționare continuă; e) fracționarea zerului la nutraceutice cu valoare adăugată; f) MF zerului ca pre-tratament pentru UF și g) concentrarea, demineralizarea zerului și ultrafiltrarea permeatului cu nanofiltrarea ulterioară [207-209]. Utilizarea membranelor permite fracționarea zerului și obținerea consecutivă a produselor finale, dar necesită costuri suplimentare atât la tratarea succesivă a fracțiilor obținute (concentrate și permeate), cât și reutilizarea membranelor.

Metode biotehnologice de procesare a zerului. Principalele metode biotehnologice de procesare a zerului sunt: biosinteza lactulozei; hidroliza enzimatică a lactozei, a proteinelor din zer; fermentarea aerobică și anaerobică [18, 187, 210, 211]. Biosinteza lactulozei, constă în hidroliza enzimatică a dizaharidei lactoza în monozaharide glucoză și galactoză și poate fi realizată prin reacții de hidroliză și de transfer catalizate de o glicozidază (de exemplu, β -galactozidaza) sau prin izomerizarea directă a lactozei în lactuloza catalizată de celobioză-2-epimerază [187]. Hidroliza zerului poate fi realizată prin două metode: enzimatică și acidă. Hidroliza acidă sau chimică este realizată prin adăugare de acid, cum ar fi acidul sulfuric, și are unele dezavantaje: (1)

denaturarea proteinei; (2) necesită pre-demineralizarea zerului deoarece sărurile minerale inactivează acidul; (3) formarea unei culori maronii ca rezultat a reacțiilor Maillard, care necesită decolorarea cu cărbune activ și (4) formarea produselor secundare [212-214].

Metode electrochimice de procesare a zerului (*electrodializă, electroactivarea*). Utilizarea metodelor electrochimice, permit soluționarea unui șir de probleme ecologice, benefice în procesele industriale alternative, protecția mediului și monitorizarea poluării. Electrotehnologiile pretind a fi unele din cele mai inofensive la procesarea produselor secundare [16, 42, 215-217].

Electrodializa este un proces electrochimic de transfer al ionilor prin membrană sub acțiunea câmpului electric. Temperatura, debitul și compoziția lichidului de lucru, voltajul aplicat, influențează rata transportului ionic în sistemele de electrodializă. Gradul transferului de ioni poate fi modificat prin selectarea intensității curentului electric. Zerul este procesat în modulele de electrodializă echipat cu membrane ion selective sub acțiunea câmpului electric. Electrodializa permite reducerea conținutului de substanțe minerale din zer și constă în trecerea zerului prin blocurile de separare cu membranele eterogene ion selective și transferul sărurilor din zer în soluțiile de referință din camerele adiacente [215]. Ca rezultat al migrației ionice descrise, zerul este desalinizat și soluția de referință este concentrată. La schimbarea polarității curentului electric procesul va decurge în direcția opusă [218, 219]. Procesarea zerului cu electrodializă asigură un nivel de 90% de demineralizare, se aplică, inclusiv, la obținerea produselor din lapte integral [220].

Electroactivarea ca metodă durabilă de procesare a mediilor disperse, în special, a produselor lactate secundare (zerul, zara, etc.), este o alternativă a metodelor convenționale. Electroactivarea prezintă un interes în creștere, datorită capacității sale de a transforma energia electrică în cea chimică [4, 16, 221].

Esența electroactivării constă în oxidarea apei la anod și reducerea apei la catod, formarea în celula anodului a oxidanților extrem de activi concomitent cu formarea în celula catodului a reductanților extrem de activi [222].

Principiul electroactivării poate fi definit ca intensificarea proprietăților donor-acceptor de electroni prin schimbul de energie a soluției și a substanțelor care sunt produse la electrozi, este un proces de activare a moleculelor de apă cauzat de câmpul electric, ce induce starea metastabilă a lor și provoacă modificarea valorilor pH, potențialului redox (E , mV), electroconductivității [25, 45, 223].

Electroactivarea permite elaborarea tehnicilor și tehnologiilor eficiente, ecologic pure, non-reziduale de procesare a mediilor disperse cu reducerea parțială, deseori, completă a reagenților chimici, sporirea calității produselor finite, reducerea consumului specific de energie și a emisiilor în soluții și oferă noi posibilități de tratare [180].

Aspectele fizico-chimice ale mediului electroactivat se manifestă prin: starea metastabilă a lichidului la întreruperea activării, caracterizată de valori anormale ale parametrilor fizico-chimici; menținerea stării metastabile o perioadă nedeterminată în lipsa contactului cu mediul înconjurător; schimbări fizico-chimice ireversibile; menținerea proprietăților anormale pe durata stocării, până la atingerea echilibrului termodinamic stabil [30, 222, 224].

Trecerea treptată a parametrilor fizico-chimici a mediului electroactivat din starea metastabilă după electroactivare în starea de echilibru termodinamic este caracterizată de viteza procesului de relaxare și de durata în care parametrii înregistrați (valorile pH, potențialul redox, conductibilitatea electrică, tensiunea superficială, activitatea catalitică, capacitatea de solubilitate, etc.) suportă modificări. Relaxării se supun substanțele, care în urma electroactivării își păstrează surplusul de energie potențială internă la temperatura mediului înconjurător [225, 226].

Prelucrarea mediilor disperse la electroactivare are loc numai în regiunea unui electrod, numit, electrod primar, iar mediul prelucrat se numește lichid de lucru. Regiunea electrodului opus, se numește – electrod secundar, în care lichidul procesat îndeplinește rolul de conductor electric de gradul doi, ce are ca scop închiderea circuitului rețelei electrice și are rol de acceptor sau donator de ioni față de lichidul de bază (sau lichidul de lucru) și se numește lichid secundar. Deseori lichidul secundar se înlocuiește cu o soluție tampon, ce neutralizează produsele reacțiilor activării electrochimice la electrodul secundar (electrolit secundar) [226]. Electroactivarea pentru apă și soluții diluate poate fi anodică sau catodică.

Electroactivarea se realizează în electrolizoare sau reactoare de electroactivare a mediilor disperse cu, sau fără, diafragmă, prin acțiunea curentului electric asupra mediului în regiunea catodului sau anodului (Fig.1.8).

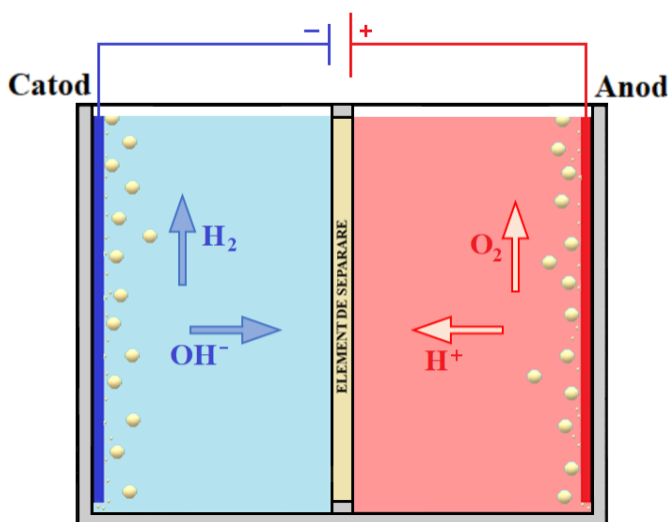


Fig. 1.8. Schema electrolizorului cu diafragmă

Reactoarele de electroactivare sau electrolizoarele se clasifică în dependență de domeniul de utilizare, obiectivele tehnologice, tipul mediului supus tratării, principiul de lucru și de separare, regimul de refulare a lichidului de lucru și a celui secundar, parametrii constructivi/geometrici [227]. Ele pot fi de laborator, semiindustriale, industriale, de uz casnic și pot fi destinate pentru producerea catolitului sau anolitului, în regim continuu sau periodic, în dependență de admisie și evacuare a lichidului de lucru și a celui secundar (cu amestec, comun, separat) sau cu admisie specifică (centrată, parțială, tangențială, combinată). După curgerea lichidelor în spațiul dintre electrozi (orizontală, unghiulară, sub formă de spirală, verticală cu debit de jos, sau cu debit de sus). Electrolizoarele de lucru periodic sunt: celulare și cu celule scufundate, iar la tratarea în regim continuu, în special, în condiții industriale, pot fi de lucru discontinuu, forțat, neforțat etc. După parametrii constructivi geometrici electrolizoarele pot fi cu celule reglabile sau nereglabile, în formă de spirală, conică, cilindrică, dreptunghiulară sau de disc, mono- și multicelulare, cu conexiune paralelă sau în serie. Electrolizoarele pot fi fără diafragme, cu o singură diafragmă, cu utilizarea a mai multor diafragme și a diafragmelor multistrat [33, 228-230].

Electrozii și diafragmele, elementele de bază ale electrolizatoarelor sunt, la fel, supuse clasificării după obiectivele propuse [231].

Electrozii sunt principali și secundari în dependență de rolul său în electrolizor, și pot fi confecționați din grafit, din metal sau pot fi electrozi lichizi conductibili. Constructiv ei pot fi reticulari (unistrat și multistrat), compacți, perforați, staționari, mobili, rotativi, integri și secționați, iar după configurație – cilindrici, plăți, cu tijă, conici, sferici, neuniformi, elicoidali etc. Electrozii pot fi: monopolari sau bipolari, iar după poziționare – verticali, orizontali, înclinați; cu amplasare – paralelă, perpendiculară și unghiulară. Electrozii trebuie să posede conductibilitate înaltă, să asigure o distribuție uniformă a densității curentului electric, să mențină proprietățile inițiale la exploatare îndelungată, cu excluderea producerii substanțelor nocive auxiliare, disponibili la un cost redus și ușor accesibili [231].

Elementele de separare – constituie o componentă constructivă necesară în electrolizoare, ce divizează celula catodului de cea a anodului. Sunt trei grupe: diafragme, membrane și elemente permeabile [232].

Diafragmele pot fi cu un singur strat sau multistrat și se clasifică în dependență de materialul utilizat și scopurile lor. În funcție de cerințele proceselor tehnologice ele pot fi confecționate din material moale (din hârtie specială, diferite tipuri de țesături, plastic etc.) sau rigid (din ceramică, plastice sau metalice cu un coeficient mare de porozitate) [233].

Diafragmele scufundate și cele de filtrare, au ca scop prevenirea amestecării lichidelor din diferite zone de activare, se confecționează din ceramică, prelată, materiale plastice și pot fi de diferite tipuri, se utilizează la electroactivarea lichidelor în dependență de obiectivele propuse.

Membranele, spre diferență de diafragme, au un grad mai mare de selectivitate la separarea celulelor electrolizoarelor, asigurând trecerea unor componente, reținerea altora. Membranele pot fi omogene (formate dintr-un singur component, polimer) și eterogene (din mai multe componente), iar în dependență de scopul procesării sunt selective (anionice și cationice) și neselective. Membranele eterogene ion selective (MK-40, MA-40, sau MKK-1, MAK-1) sunt frecvent utilizate în industria alimentară, în special a produselor lactate, unde membranele asigură trecerea unor ioni și reținerea altora [234-236].

Dispozitivele tehnice pentru electroactivarea mediilor disperse, asigură procesarea unor cantități mai mari a lichidelor tehnologice, prin creșterea tensiunii electrice și la o degajare cât mai mică a căldurii.

Procesul electrochimic este mai intens la suprafața electrozilor, în regiunea stratului electric dublu. Proiectarea electroactivatoarelor pentru diferite medii disperse se efectuează în conformitate cu cerințele și obiectivele procedurii propus, utilizate în diferite domenii [237]

Electroactivarea produselor lactate secundare (diferite tipuri de zer), prevede extragerea concentratelor proteice minerale și izomerizarea simultană a lactozei în lactuloză, este o direcție de cercetare complexă a Laboratorului Procese Termice și Hidrodinamice, al Institutului de Fizică Aplicată, USM.

Fracționarea PSZ la electroactivarea zerului constă în extragerea CPM cu conținut predeterminat de proteine, benefice pentru sănătate cu excluderea utilizării directe a reagenților chimici, ce asigură ciclul non-rezidual de tratare [238-240].

1.4. Valoarea biologică și nutritivă a produselor obținute din zer, utilizarea lor și beneficiile pentru sănătate

Proteinele zerului constituie doar 20% din proteinele laptelui, însă au un conținut mult mai mare de aminoacizi esențiali și condițional esențiali în comparație cu cazeina (fracția majoră de proteine din lapte), ceea, ce le atribuie valoare nutritivă ridicată și aplicativitate în nutriția sportivilor, sugarilor și pentru tratamentul și recuperarea bolnavilor [241].

1.4.1. Caracterizarea produselor proteice obținute din zer

Procesarea zerului permite obținerea produselor benefice și nutritive a căror valoare biologică, permite utilizarea acestora în cele mai diverse ramuri ale industriei alimentare.

Principalele produse obținute după tratarea zerului sunt: zer praf – dulce, acru; zer praf demineralizat – 25, 50 și 90%; zer praf fără lactoză; concentrate proteice din zer (CPZ) – cu conținut proteic de 34, 50, 60, 75 și 80%; izolate proteice din zer (IPZ); hidrolizate proteice din zer (HPZ); lactoză - industrială, alimentară și farmaceutică; derivați de lactoză - lactitol, lactuloză și galacto-oligozaharide; proteine individuale - lactoferină, lactoperoxidază și glicomacropptide; minerale lactate; permeat [12, 38, 63, 242, 243].

Zerul praf (ZP). Zerul uscat (praf) se obține industrial prin uscare și reprezintă cea mai mare parte (cca 70%) din producția anuală a produselor din zer. Obținerea ZP include îndepărtarea grăsimii, tratamentul termic, evaporarea (40-60 g/100g conținut solid total - CST), urmată de cristalizarea lactozei și uscarea prin pulverizare. Uscarea în role este o practică obișnuită, dar nu este folosită pe scară largă din cauza calității inferioare a pulberii (produsul obținut posedă o culoare închisă datorită reacției Maillard între proteine și lactoză, rezultând o solubilitate slabă a pulberii). Zerul praf, obținut din zerul dulce sau acru are conținut solid diferit (Tab. 1.2) [80, 244-246].

Tabelul 1.2. Compoziția chimică a ZP [80]

Compoziție	Zer		Zer praf	
	<i>Dulce</i>	<i>Acru</i>	<i>Dulce</i>	<i>Acru</i>
CST, %	6,4	6,5	96,0	96,0
Apă, %	93,7	93,5	3,6	4,0
Lipide, %	0,5	0,1	0,8	0,6
Proteine, %	0,8	0,8	13,1	12,5
Lactoză, %	4,9	4,9	75,0	67,4
Cenușă, %	0,5	0,8	7,3	11,8
Acid lactic, %	0,1	0,4	0,2	4,2

Conținutul mineral mare (8-10 g/100g) al ZP oferă produselor alimentare un gust sărat, accentuat, astfel, zerul praf demineralizat (dializă electrolitică prin schimb ionic sau nanofiltrare) este mai bun pentru utilizare. Tabelul 1.3 prezintă compoziția chimică medie a principalelor produse din zer [43].

Tabelul 1.3. Compoziția chimică a principalelor produse din zer [12]

Produse	Proteine, %	Lactoză, %	Minerale, %
ZP	13,5	73,5	8,5
ZP demineralizat (70 %)	13,7	75,7	3,5
ZP demineralizat (90 %)	15,0	83,0	1,0
Permeat praf ultrafiltrat	1,0	90,0	9,0
Concentrat proteic din zer	65,0 – 80,0	4,0 – 21,0	3,0 – 5,0
Izolat proteic din zer	88,0 – 92,0	<1	2,0 – 3,5

Concentratul proteic din zer (CPZ) este obținut prin separare fizică, cum ar fi precipitarea, filtrarea sau dializa. CPZ este un produs proteic dens, de înaltă calitate, folosit ca supliment

alimentar, datorită proprietăților sale funcționale cum ar fi: îmbunătățirea texturii, aromei și culorii; emulsifiere și stabilizare a pulberilor și amestecurilor de pulberi; prelungeste durata de depozitare. Acesta este utilizat pentru îmbunătățirea calității și valorii biologice a produselor lactate, din carne, panificație, snack-uri, băuturi, cereale și produse nutriționale speciale pentru sportivi. Sunt cunoscute diferite tipuri de CPZ, de exemplu, CPZ34 și CPZ80 sunt asemănătoare din punct de vedere nutrițional și a conținutului de lipide, dar diferă în concentrațiile de lactoză și proteine. CPZ34 conține de la 34% până la 36% proteine și de la 48% până la 52% lactoză, în timp ce CPZ80 conține de la 80% până la 82% proteine și 4 până la 8% lactoză. CPZ34 are concentrații similare de lactoză, proteine și minerale ca laptele uscat degresat [248-250].

Izolatul proteic din zer (IPZ) are un conținut înalt de proteine pure, practic fără lactoză, carbohidrați, lipide și colesterol, include patru fracții proteice majore: β -Lg, α -La, BSA și imunoglobuline, datorită cărora IPZ are o valoare nutrițională ridicată și a devenit o sursă importantă de ingrediente funcționale în diverse alimente benefice pentru sănătate. Este utilizat pe scară largă în formule pentru sugari în calitate de sursă naturală de aminoacizi, necesari unei creșteri și dezvoltări sănătoase și, de asemenea, este adesea utilizat ca emulgator și stabilizator în industria alimentară. IPZ este utilizat în nutriția sportivilor, datorită capacității sale de a fi digerat foarte rapid și de restabilirea statutului metabolic al organismului. S-a demonstrat că IPZ posedă proprietăți antiinflamatorii și anti-canceroase [251-253].

Principalele fracții proteice (%) ale CPZ și IPZ (materia uscată), funcțiile și beneficiile biologice ale acestora sunt prezentate în Tabelul 1.4.

Tabelul 1.4. Cantitatea procentuală a fracțiilor proteice din zer în CPZ și IPZ [12, 257]

Fracțiile proteice din zer	CPZ, %	IPZ, %	Funcțiile și beneficiile biologice
β -Lactoglobulina (β -Lg)	50 - 60	44 - 69	Acționează ca o proteină de transport pentru compușii lipofili cum ar fi tocoferolul și vitamina A.
α -Lactalbumina (α -La)	12 - 16	14 - 15	Modulează sinteza lactozei în glanda mamară. Adăugat la formulele pentru sugari.
Albumina serică bovină (BSA)	15 - 21	2 - 20	Reduce secreția gastrică, inhibă agregarea plachetară, suprimă pofta de mâncare prin stimularea eliberării de colecistocinină a hormonului pancreatic, are acțiuni imunomodulatoare
Imunoglobulină (Ig)	3 - 5	1 - 3	Se asociază cu proprietățile sale de lipidizare și mediază oxidarea lipidelor.
Glicomacropetidă (GMP)	5 - 8	2 - 3	Oferă protecția contra bolilor la nou-născuți prin imunitate pasivă.
Lactoferină (LF)	<1	-	Proprietăți antimicrobiene, caracteristici de legare a fierului și inhibarea radicalilor liberi
Lactoperoxidază (LP)	<1	-	Identificat ca agent antimicrobian

Hidrolizatele proteice din zer (HPZ) sunt obținute atât la tratarea cu acizi sau baze (cu sau fără încălzire), cât și prin hidroliza enzimatică la acțiunea enzimelor proteolitice a PSZ, ce permite desfacerea/scindarea proteinelor până la peptide și aminoacizi, după care sunt purificate. Fiecare hidrolizat proteic este un amestec complex de peptide de lungime diferită a lanțului împreună cu aminoacizi liberi și poate fi determinat de o valoare globală cunoscută sub numele de grad de hidroliză (GH), care la rândul său este definit ca proporția de legături peptidice scindate într-un hidrolizat proteic. Hidrolizatele proteice din zer pierd capacitatea de a induce reacții alergice, prin urmare, pot fi utilizate în formulele hipoalergenice pentru sugari [254-256].

1.4.2. Proprietățile funcționale și nutriționale ale PSZ și ale produselor proteice din zer

Proprietățile funcționale ale PSZ sunt în mod fundamental legate de proprietățile fizice, chimice și structurale/conformaționale, ce includ: dimensiunea, forma, compoziția și secvența aminoacizilor, sarcina grupelor funcționale și distribuția acestora, raportul grupelor hidrofile/hidrofobe, conținutul structurii secundare și distribuția acestora, aranjamentul terțiar și cuaternar al catenelor polipeptidice, legăturile inter- și intrareticulare și rigiditatea/flexibilitatea proteinei ca răspuns la condițiile externe. Condițiile de procesare, metodele de separare, factorii de mediu (pH, temperatură, concentrație ionică etc.) și interacțiunea cu alte componente alimentare modifică proprietățile funcționale ale proteinelor din zer [258-260].

PSZ au o solubilitate pe o gamă largă a pH-ului, creează vâscozitate prin legarea apei, formează geluri, emulsionează, leagă grăsimile, facilitează baterea, spumarea și aerarea, intensifică culoarea, aroma și textura și aduc numeroase avantaje nutriționale produselor în care se conțin [261].

Proprietatea PSZ de a emulsiona: se datorează prezenței grupurilor hidrofile și hidrofobe la suprafața proteinelor din zer; ajută la dispersia grăsimilor din lapte, beneficiază formarea emulsiilor stabile, împiedică aglomerarea globulelor de grăsime, facilitează reducerea lipidelor. Astfel, s-a stabilit că PSZ, în calitate de substituenți ai unor produse aditive, au un nivel mai scăzut de colesterol, de exemplu comparativ cu praful de gălbenuș de ou, și sunt mai versatile. Factorii care determină proprietățile de emulsificare sunt concentrația proteinelor, valorile pH, concentrația ionică, concentrația calciului și lactozei, metoda de procesare și condițiile de depozitare [262, 263]. PSZ pot fi utilizate într-o mare varietate de sisteme (produse din carne și fructe de mare, amestecuri de înghețată, produse de brutărie, inclusiv aluaturi pentru prăjituri și pâine, diferite băuturi, dressing-uri de tip maioneză, adaosuri în diferite produse lactate, produse de patiserie, și altele) [264-267].

Gelifierea PSZ. Proteinele din zer pot forma geluri capabile să mențină apa, lipidele și alte componente, oferind în același timp proprietăți texturale (asigură textura cremoasă și netedă a grăsimilor), îmbunătățește gustul, oferă rezistență gelurilor [121]. Caracteristicile gelului depind de concentrația proteinei, pH-ul soluției, concentrația ionilor de calciu și sodiu. Proteinele zerului formează două tipuri de geluri: induse termic și geluri induse la rece/setate la rece. Formarea gelului este un proces, care decurge în două etape: (1) desfășurarea inițială a structurilor proteice și (2) agregarea polipeptidelor denaturate prin diferite interacțiuni [268]. Componentele din zer formează geluri ireversibile în condiții specifice. Concentratele proteice din zer au o capacitate de gelificare diferită, acestea sunt capabile să formeze geluri la 60-90 °C la o concentrație de 80-120 g/L. Gelul obținut din CPZ include mai multe interacțiuni, cum ar fi interacțiunile hidrofobe, electrostatice, disulfidice și punțile de hidrogen. [269-271]. Se utilizează în calitate de adaosuri în produsele din carne și fructe de mare, produse lactate, cum ar fi brânza topită, iaurturi și deserturi [272].

Vâscozitatea PSZ și proprietatea de legare a apei sunt proprietăți funcționale asociate. Produsele care leagă cantități mari de apă, cum ar fi amidonul și gumele, creează vâscozitate. La tratarea termică a PSZ, legăturile responsabile pentru structura lor globulară se desfac. Pe măsură ce molecula de proteine se despachetează, sunt create situsuri suplimentare de legare a apei, care măresc vâscozitatea soluției [273].

Beneficiile funcționale: vâscozitatea scăzută permite creșterea nivelului de proteine în băuturile nutritive fără a afecta vizibil aspectul, gustul sau textura. Zerul poate adăuga turbiditate sau opacitate, contribuind la crearea unei texturi cremoase [276]. În produse cum ar fi budincile și iaurturile, proprietățile de legare a apei contribuie la producerea unei texturi mai vâscoase. Iaurturile fortificate cu CPZ, pierd apă semnificativ mai puțin decât iaurturile fortificate cu lapte praf degresat [267]. În carnea tocată și produsele de panificație, legarea apei contribuie la textura emulsiei de carne și a aluatului de panificație, reduce pierderile la gătit și coacere, îmbunătățește randamentele și contribuie la conținutul de apă al produsului final. Creșterea conținutului de umiditate în produsele lactate contribuie la îmbunătățirea profilului senzorial prin intensificarea eliberării aromelor. Proprietățile de legare a apei contribuie la formularea produselor cu conținut redus de grăsimi prin adăugarea de atribute asemănătoare grăsimilor, cum ar fi lubricitatea. În plus, anumite produse din zer adaugă opacitate la formulele lactate cu conținut redus de grăsimi [266, 267].

Baterea, spumarea și aerarea se datorează proprietăților tensiunii superficiale ale PSZ, ce asigură stabilitatea spumei, menține și îmbunătățește volumul bătut și se utilizează la înlocuirea albușului de ou etc. Gradul de denaturare a proteinelor, concentrația ionilor de calciu, temperatura,

pH și conținutul lipidelor influențează proprietățile de spumare ale proteinelor din zer [121]. Spuma este rezultatul comportamentului proteinelor la interfața aer-apă. Proteinele contribuie la formarea filmului de spumă prin scăderea tensiunii interfazice. Acestea se concentrează la suprafața celulelor de spumă, unde se despachetează parțial și interacționează ulterior prin legarea intermoleculară, ceea ce are ca rezultat formarea unei pelicule coezive și stabilizarea particulelor de spumă. Capacitatea de spumare a proteinei din zer poate fi îmbunătățită prin scăderea conținutului de grăsime [275-278]. Această capacitate are aplicație în produsele de cofetărie și patiserie [12].

Solubilitatea. PSZ sunt foarte solubile, în special comparativ cu cazeinatul de sodiu și proteinele din soia. Solubilitatea unei proteine depinde de capacitatea de legare a apei și de starea sa fizică. Concentratele proteice din zer sunt de obicei foarte solubile, deși capacitățile lor de legare la apă sunt relativ scăzute [266]. Încălzirea la temperaturi peste 70°C poate provoca denaturarea proteinelor menționate, sau pierderea parțială a solubilității lor între pH 3-5, datorită formării agregatelor și, ca rezultat, acestea precipită în punctul lor izoelectric (pH 4.5-5.5). Unii ioni, cum este calciul, reduc solubilitatea odată cu mărirea temperaturii. PSZ, ce nu denaturează la acțiunile temperaturii au o solubilitate bună la o gamă largă a valorilor pH [279, 280].

Dispersabilitatea. Ingredientele din zer au o dispersabilitate bună, ce este deosebit de importantă la utilizarea în amestecuri uscate pentru băuturi. În cazurile în care, ingredientele din zer necesită dizolvare rapidă în apă, fără o agitare excesivă, există forme instantizate de CPZ și IPZ. Procesul de instanțiere sau aglomerare implică utilizarea unui procedeu unic de uscare prin pulverizare, care produce aglomerate cu o mai bună umectabilitate, scufundabilitate și dispersabilitate [266].

Adeziune. Proprietățile de adeziune ale produselor din zer contribuie la îmbunătățirea texturii omogene a produselor alimentare. CPZ pot fi utilizate pentru a lipi pesmetul sau aluatul de carne, pește sau legume sau pentru a ajuta la lipirea bucăților de carne între ele. Adăugarea de CPZ la o glazură de panificație ar putea îmbunătăți adeziunea acestuia la produs. Pentru topping-uri precum semințele de susan sau de mac, soluțiile de CPZ pot fi utilizate pentru adeziunea semințelor la suprafața produselor de panificație [254, 281].

Brunificarea. Combinația lactozei și a proteinelor din zer asigură dezvoltarea brunificării induse de căldură, de asemenea, produsele din zer participă la reacțiile de caramelizare și Maillard. Cele mai multe produse din zer (concentrate proteice, zer praf) conțin o cantitate semnificativă de lactoză, care poate contribui la brunificare, deosebit de importantă în produsele de cofetărie. Brunificarea PSZ-lactoză se produce, de asemenea, la produsele gătită cu microunde, în cazul în

care temperaturile de suprafață mai scăzute sunt insuficiente pentru brunificarea produsă într-un cuptor convențional [282].

Proprietăți de aromatizare. În forma lor pură, proteinele din zer au o aromă foarte slabă. În funcție de aplicație, zerul poate să scoată în evidență arome deja prezente, sau să adauge propria sa aromă. De exemplu, atunci când proteinele din zer sunt încălzite, se produc sulfuri volatile. Aminoacizii liberi sunt, de asemenea, transformați în compuși aromatici prin căldură și interacțiunea chimică cu alți compuși. Proteinele din zer oferă o gamă largă de arome, precum și aromă produselor de panificație. În alte categorii de produse alimentare, cum ar fi băuturile și dulciurile, aroma blândă ușor dulce a zerului permite altor arome de fructe și ciocolată să iasă în evidență. De exemplu, în supe și sosuri, contribuie la accentuarea condimentelor și aromele de plante. Mineralele din zer intensifică, de asemenea, aromele produselor lactate și ale cărnii, precum și aromele alimentelor savuroase [79, 282, 283].

Activitatea antioxidantă. Zerul și CPZ are capacitatea de a preveni oxidarea lipidelor datorită proprietăților sale antioxidante în produse alimentare cum ar fi carnea de porc pre-fiartă și somonul [182]. Activitatea antioxidantă a proteinelor din zer este atribuită aminoacizilor proteinelor serice, hidrofobi și aromatici, care pot stabiliza radicalii cu deficit de electroni prin donarea de protoni. IPZ are o activitate antioxidantă comparabilă cu alte surse de proteine, cum ar fi ouăle și soia [284-287].

Solubilitatea înaltă, adsorbția apei, gelatinizarea, proprietățile emulsifiante etc. sunt factori importanți pentru a considera proteinele din zer drept un adaos alimentar funcțional [60, 266].

1.4.3. Valoarea biologică, nutrițională și beneficiile pentru sănătate a PSZ

Aminoacizii sunt elementele de bază ale proteinelor și servesc drept indicatori ai calității proteinelor și alimentelor. Valoarea biologică și nutrițională ridicată a proteinelor din zer se datorează conținutului ridicat de aminoacizi esențiali (AAE), condițional esențiali sau funcționali (AAF) și neesențiali (AANE) [288-290]. AEE sunt cei mai frecvenți indicatori ai calității proteinelor. *Valoarea nutritivă* a proteinelor dietetice depinde de raportul dintre conținutul de AAE al proteinei și necesarul de AAE al organismului. AAF sunt aminoacizii, care pot regla căile metabolice cheie pentru a îmbunătăți sănătatea, creșterea, dezvoltarea și reproducerea [290].

Zerul este considerat drept o sursă de proteine ușor digerabile (cu asimilare rapidă) datorită disponibilității înalte a aminoacizilor în sânge, urmare a scindării PSZ [291, 292]. Valoarea biologică a proteinelor din zer este mai mare decât cea a altor surse alimentare importante de proteine și depășește pe cea a proteinelor din ou cu aproximativ 15%, Tabelul 1.5 reprezintă conținutul aminoacizilor al unor concentrate proteice [12]. La compararea fracțiilor proteice din

lapte, și anume a PSZ (cca 20% din proteinele laptelui) și a cazeinei (cca 80% din proteinele laptelui), s-a stabilit că PSZ conțin peste 50% din AAE și condițional esențiali și aminoacizi cu catenă ramificată (BCAA), aminoacizi, care sunt extrem de importanți din punct de vedere fiziologic, cum ar fi reglarea metabolismului proteic, homeostaziei glucozei și în metabolismul lipidelor și conferă proteinelor din zer valoare biologică înaltă [289, 293-298].

În special, β -Lg, care reprezintă una dintre fracțiile principale ale PSZ, este bogată în cisteină, un aminoacid cu rol cheie în stimularea sintezei glutatationului [35]. O altă fracție proteică principală din proteinele din zer – α -La, este utilizată în scopuri comerciale în compoziția suplimentelor alimentare pentru bebeluși datorită asemănării sale după structură și compoziție cu proteinele din laptele matern. Conținutul mai mare de Cys, Trp, Ile, de Leu și Val, în această fracție proteică determină utilizarea sa în suplimente pentru sportivi. PSZ sunt naturale și conțin niveluri destul de mari de AAE și BCAA, cu proprietăți bioactive suplimentare și biodisponibilitate ridicată [295, 299, 300].

Tabelul 1.5. Profilul aminoacizilor al diferitelor tipuri de concentrate proteice disponibile în comerț (g/100g proteină) [297, 298]

Aminoacid	CPS	IPS	PO	IPL	CC	CPZ (80%)	IPZ (SI)	IPZ (MF)	HPZ
Alanină	4,60	4,30	5,77	3,50	3,00	4,82	5,60	5,60	5,20
Arginină*	7,90	7,60	5,43	3,50	3,70	3,18	3,00	1,70	3,00
Acid aspartic	11,90	11,60	10,18	8,00	6,90	12,26	12,30	12,70	12,30
Cisteină/Cistină	1,40	1,30	2,59	0,60	0,40	2,28	1,90	2,50	2,90
Acid glutamic	19,00	19,10	13,29	20,80	20,90	15,41	17,10	19,70	18,30
Glicină	4,60	4,20	3,49	1,90	1,80	2,00	1,90	2,00	2,30
Histidină *	2,80	2,60	2,26	2,70	2,90	2,41	2,00	1,80	1,90
Izoleucină ^{H*}	5,20	4,90	5,66	4,40	4,60	6,41	5,40	6,80	5,50
Leucină ^{H*}	8,50	8,20	8,81	10,30	9,10	11,60	13,50	10,90	14,20
Lizină*	6,90	6,30	6,80	8,10	7,70	9,83	10,90	9,50	10,20
Metionină *	1,50	1,30	3,44	3,30	2,90	2,35	3,50	3,10	2,40
Fenilalanină*	5,40	5,20	5,82	5,00	5,10	3,56	3,40	2,50	3,80
Prolină	5,60	5,10	3,91	9,50	10,40	6,28	4,80	6,30	5,10
Serină	5,10	5,20	6,88	6,20	5,80	6,24	4,50	5,30	5,00
Treonină*	4,20	3,80	4,55	4,50	4,30	8,44	5,30	8,30	5,50
Triptofan*	1,20	1,30	1,23	1,40	1,20	1,80	1,50	2,00	2,30
Tirozină	4,00	3,80	3,91	5,20	5,50	3,26	3,90	3,10	3,90
Valină ^{H*}	5,40	5,00	6,37	5,70	5,70	6,09	5,40	6,40	5,90
Total BCAA ^H	19,10	18,10	20,45	20,40	19,40	24,10	24,30	24,10	25,60
Total AAE*	49,00	52,14	49,97	48,90	47,20	55,67	53,90	53,00	54,70

^HAminoacizi cu catenă ramificată (BCAA); *Aminoacizi esențiali (AAE); CPS – concentrat proteic din soia; IPS – izolat proteic din soia; PO – proteină din ou; IPL – izolat proteic din lapte; CC – calciu cazeinat; CPZ – concentrat proteic din zer; IPZ – izolat proteic din zer; SI – schimb ionic; MF – microfiltrarea cross-flow; HPZ – hidrolizat proteic din zer.

S-a stabilit relația dintre calitatea alimentelor/proteine și starea de sănătate a organismului. Calitatea proteinei este apreciată prin capacitatea sa de a oferi paterne specifice de aminoacizi pentru a satisface cerințele pentru sinteza proteinei, măsurată prin creșterea animalelor sau, la om,

prin echilibrul de azot [301]. Valoarea terapeutică a proteinelor este condiționată, atât de conținutul AAE, cât și a AANE cu rol funcțional, care contribuie la funcționalitatea normală a organismului, fiind implicați în reglarea expresiei genice, semnalizarea celulară, răspunsurile antioxidante și imunitatea [302-306]. Astfel, un echilibru optim dintre aminoacizii din alimentate și circulația lor metabolică este crucial pentru menținerea homeostaziei organismului și important pentru creșterea, dezvoltarea și sănătatea animalelor și a oamenilor.

Zerul, din acest punct de vedere, este una dintre cele mai bune surse de aminoacizi cu rol funcțional [307]. Proteinele din zer reprezintă un cocktail de aminoacizi și sunt semnificative pentru programele de antrenament, ce prevăd exerciții fizice intense, cum ar fi pentru sportivii de elită și pentru recuperarea după boli severe [308]. S-a demonstrat rolul și direcționate căile de utilizare a proteinelor din zer sub diverse forme [312-314]. În special au fost dovedite proprietățile antioxidante, anti-cancer, anti-obeziitate ale lor, implicația în scăderea tensiunii arteriale și terapia fenilketonuriei [309-311].

Produsele din zer de asemenea sunt bogate în calciu, tiamină, riboflavină, acid pantotenic și alți nutrienți, substanțe cu implicație pentru sănătate. Produsele proteice obținute din zer pot fi utilizate individual sau în tandem cu soia, grâul și alte surse proteice pentru a îmbunătăți conținutul nutrițional al alimentelor, prin îmbogățirea cu fracții proteice, vitamine și minerale [315-317].

1.5. Concluzii la capitolul 1

Necesitatea procesării zerului este condiționată atât de conținutul valoros, cât și de diminuarea efectului negativ asupra mediului ambiant. Zerul obținut în cantități enorme la nivel mondial, se clasifică în dependență de procesarea primară a laptelui.

Conținutul solid și chimic al zerului depinde/este influențat de metoda și tehnologia procesării primare a laptelui, utilajul întrebuințat și tipul produselor lactate primare obținute, astfel încât aproape toate macro- și microelementele laptelui trec în zer. Proteinele serice ale zerului (PSZ), constituie circa 20 % din proteinele laptelui, și includ fracții precum: β -Lg (~ 50-55%), α -La (~ 20-25%), glicomacropptide (~ 10-15%), imunoglobuline (~ 10-15%), albumină serică (~ 5-10%), lactoferină (~ 1%), lactoperoxidaza (<1%) din conținutul proteic al zerului. PSZ sunt bine structurate cu ramificări secundare și terțiare stabile.

Mecanismele de agregare a PSZ sunt diverse și au loc în anumite condiții induse de variația temperaturii și a valorilor pH: interacțiunile grupelor sulfhidrilice, -SH, libere cu legăturile disulfidice S-S ale proteinelor ce conțin cisteină; sedimentarea proteinelor în punctul izoelectric; salinizarea proteinelor serice ale zerului; formarea fosfat-cazeinatului de calciu.

Metodele de procesare a zerului (termice, chimice, fizico-chimice, separarea cu utilizarea membranelor, biotehnologice, electrochimice), implementate pe scară industrială, permit valorificarea conținutului solid al zerului, însă au unele dezavantaje: complexitatea procesului, cost ridicat, rentabilitate și selectivitate redusă, denaturarea termică și chimică a produselor finale.

Procesarea zerului permite obținerea unei varietăți de produse proteice, cu proprietăți funcționale -vâscozitate, gelifiere, emulsionare, etc., și pot fi utilizate în industria alimentară.

Valoarea biologică și nutrițională a PSZ se datorează conținutului ridicat de aminoacizi esențiali, condițional esențiali sau funcționali și neesențiali.

Electroactivarea este o metodă durabilă, ecologic pură și non-reziduală de procesare a mediilor disperse, în special, a produselor lactate secundare (zerul, zara, etc.), permite reducerea parțială, deseori, completă a reagenților chimici, sporirea calității produselor finite, reducerea consumului specific de energie și a emisiilor în soluții și oferă noi posibilități de tratare.

2. MATERIALE ȘI METODE

Procedeul de electroactivare a diferitor produse lactate secundare în diferite electrolizoare cu anumiți parametri constructivi și tehnici, fracționarea zerului cu extragerea CPM, identificarea parametrilor electrici, termici, fizico-chimici, biochimici și metodologia de determinare a lor, analiza fracțiilor proteice recuperate în CPM sunt prezentate în capitolul Materiale și Metode.

2.1. Materiale utilizate pentru cercetare

2.1.1. Caracterizarea zerului

Au fost electroactivate trei tipuri de zer cu conținut diferit de proteină (furnizate de Societatea pe acțiuni "JLC", Chișinău, RM): **zer cu conținut înalt de proteină (ZCÎP)** – zer obținut după fabricarea brânzei granulate "Grăuncior"; **zer cu conținut mediu de proteină (ZCMP)** – zer obținut după fabricarea brânzei de vaci, cu conținutul de grăsime 5%; **zer cu conținut scăzut de proteină (ZCSP)** – zer obținut după fabricarea produsului de brânză, cu conținutul de grăsimi 18%.

În cercetările prezentate în teză am utilizat zerul separat de praful de cazeină (Fig. 2.1). Separarea prafului de cazeină, prin centrifugare, are ca scop înlăturarea fracțiilor cazeinice, ce se recomandă la obținerea concentratelor proteice minerale mai pure.

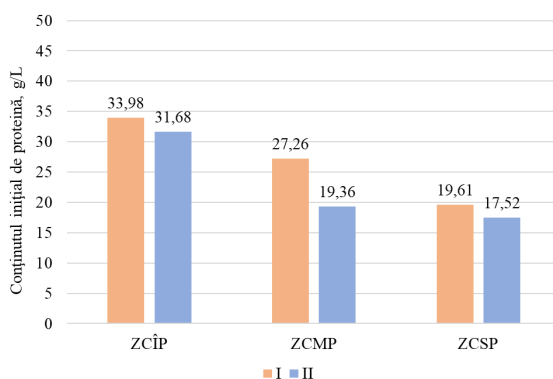


Fig. 2.1. Conținutul inițial de proteină (g/L) al zerului în dependență de separarea prafului de cazeină: I – zer inițial fără izolarea prafului de cazeină; II - zer inițial cu izolarea prafului de cazeină

2.2. Modelele experimentale ale electrolizatoarelor cu diafragmă

Electroactivarea produselor lactate secundare (zerului) impune anumite cerințe tehnice pentru asigurarea dirijării și controlului procesului tehnologic, care sunt prevăzute în schemele electrolizatoarelor cu diafragmă [16].

Au fost elaborate și cercetate diferite electrolizoare cu diafragmă, numite convențional EDP-2, EDP-4, EDP-5, EDC-3 și EDC-pilot, cu anumiți parametri geometrici și cerințe tehnice, ce permit procesarea non-reziduală a zerului, destinate tratării în regim periodic și continuu de

refulare a zerului (lichidul de lucru/lichidul catodic (LC)) și lichidului secundar (lichid anodic (LA)). Electrolizoarele au fost elaborate în cadrul Laboratorului Procese Termice și Hidrodinamice, al Institutului de Fizică Aplicată, USM.

Electrolizoarele EDP-2 și EDP-4 (Fig. 2.2 A), elaborate sub formă de paralelipiped cu celulele catodului (CC) și anodului (CA) asimetrice, au aceeași distanță între electrozi, precum și electrozi și membrană, însă un raport diferit al volumului de zer procesat (V , mL) la suprafața electrodului (S , cm^2) - V/S , mL/cm^2 , astfel încât pentru EDP-2 acest raport constituie $1,4 \text{ mL}/\text{cm}^2$, iar pentru EDP-4 – $1,0 \text{ mL}/\text{cm}^2$ (Tab. 2.1).

Tabelul 2.1. Parametrii constructivi a electrolizatoarelor

	EDP-2	EDP-4	EDP-5	EDC-3	EDC-pilot
Distanța C-A, l_1 (mm)	18	18	5	30	30
Distanța C-M, l_2 (mm)	10	10	2,5	15	10
Distanța M-A, l_3 (mm)	8	8	2,5	15	10
V/S, mL/cm^2	1,4	1,0	0,3	2,0	0,75
l_1 –distanța catod (C) și anod (A); l_2 – distanța catod (C) și membrană (M); l_3 – distanța membrană (M) și anod (A)					

Electrolizoarele EDC-3 și EDC-pilot (Fig. 2.2 B), conțin carcasă dielectrică semicilindrică cu celulele anodului și catodului, membrană, amplasată pe carcasă semicilindrică; electrozii: catodul, plasat pe carcasa semicilindrică și anodul plasat pe arborele tubular, au aceleași distanțe între electrozi și electrozi și membrană, iar raportul volumului de zer procesat la suprafața electrodului V/S , mL/cm^2 , este pentru EDC-3 – $2,0 \text{ mL}/\text{cm}^2$, iar pentru EDC-pilot – $0,75 \text{ mL}/\text{cm}^2$ (Tab. 2.1). Electrolizoarele EDC-3 și EDC-pilot sunt variantele optimizate tehnic al „Electrolizorului cu diafragmă” (Brevet de invenție 3496, 2008) [318].

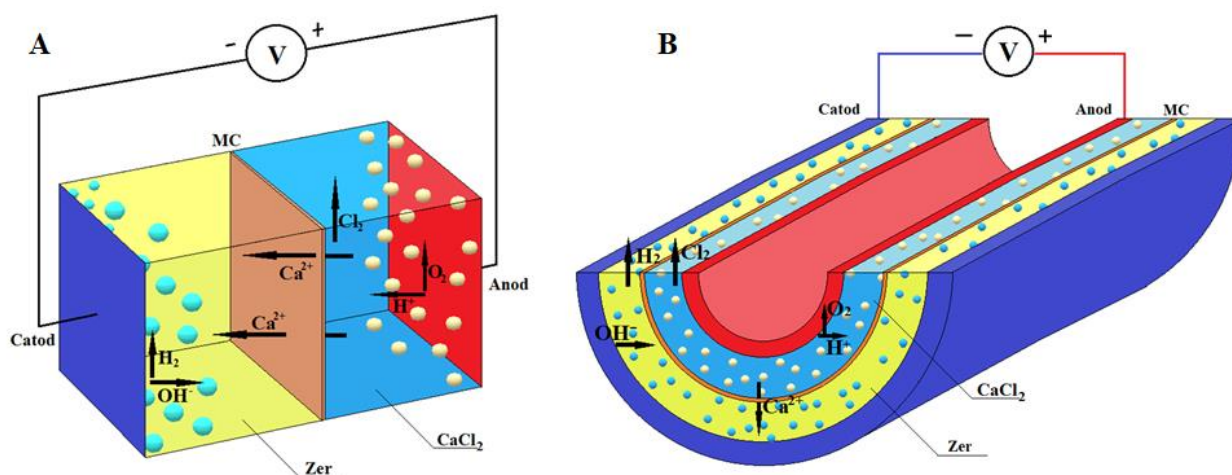


Fig. 2.2. Schema electrolizatoarelor cu diafragmă: A – EDP-2 și EDP-4; B – EDC-3 și EDC-pilot

Electrolizorul EDP-5 (Fig. 2.3), a fost elaborat cu fisuri, destinat, în primul rând, fixării membranei cationice eterogene MK-40, care are proprietatea de a se deforma în mediul lichid, dar și, micșorării distanței între electrozi pentru mărirea suprafeței de activare și reducerea consumul specific de energie pe o unitate de volum. EDP-5 este destinat procesării în regim continuu de refulare. Raportul V/S a EDP-5 – 0,3 mL/cm².

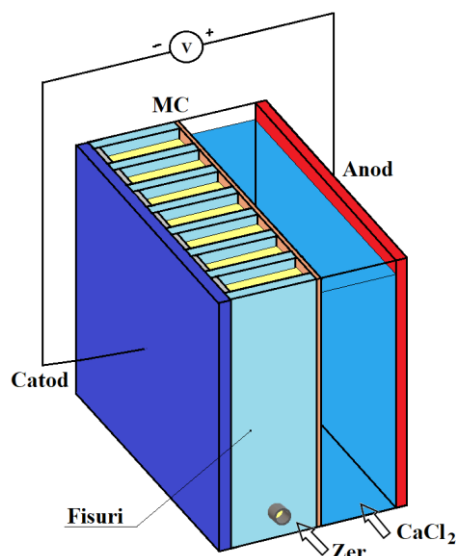


Fig. 2.3. Schema electrolizorului cu diafragmă și fisuri EDP-5

La procesarea în regim continuu s-a stabilit debitul zerului în celula catodului pentru EDC-3 – a 16-a parte din volumul inițial pe minută. Pentru EDP-2 – a 20-a parte din volumul inițial pe minută, iar pentru EDP-5 – a 2,5-a parte din volumul inițial pe minut. Debitul lichidului secundar în celula anodului pentru EDC-3 a fost similar ca și al zerului în celula catodului – a 16-a parte din volumul inițial pe minută, pentru EDP-2 nu s-a refulat lichidul secundar în celula anodului, iar pentru EDP-5 a fost similar ca și în celula catodului – a 2,5-a parte din volumul inițial pe minut.

Carcasele electrolizoarelor au fost realizate din material dielectric, catodul - din oțel AISI 304/1.4301 (utilizat în echipamentele din industria alimentară, lactatelor și farmaceutică), anodul – din grafit de înaltă puritate și densitate mare (pentru a evita dizolvarea), celulele catodului și anodului au fost separate prin membrana eterogenă ionselectivă cationică MK-40.

2.3. Metodologia de obținere a concentratelor proteice minerale

Obținerea concentratelor proteice minerale cu conținut proteic predeterminat s-a realizat la electroactivarea zerului în diferite electrolizoare, la densitățile curentului electric $j=10$ și 20mA/cm^2 , menținându-se constantă pe perioada procesării. Electrolizoarele au fost alimentate cu curent electric de la sursa de curent continuu TEC-5020, voltajul variind 5-18 V.

Regimul de refulare a lichidului de lucru (diferite tipuri de zer în celula catodului (CC)) și a lichidului secundar (soluție 2% CaCl_2 în celula anodului (CA)), ce asigură conductibilitatea sistemului, are caracter periodic și continuu. Concentratele proteice minerale au fost colectate la anumite perioade de tratare (5-10 min). Zerul procesat este evacuat sub formă de spumă, se amestecă pentru a distruge spuma formată la procesare (cu agitatorul mecanic cu tijă, AuxiLab 686/2) și se separă în formă de concentrat proteic mineral (CPM) ca sediment și zer deproteinizat (ZD) ca supernatant, în câmpul forțelor masice prin centrifugare la 1500 G (centrifuga K-24). Lichidul secundar din celula anodului se supune reciclării. CPM obținute sunt uscate prin liofilizare.

Refularea lichidului secundar în celula anodului în regim periodic a fost diferită. Prezența ionilor de calciu influențează electroactivarea zerului în diferite electrolizoare, în primul rând, prin prezența purtătorilor de sarcină, ce asigură reducerea consumului specific de energie pe o unitate de volum și intensificarea extragerii proteinelor serice în CPM, condiționată de salinizarea proteinelor în regiunea catodului, datorită concentrației ionilor de calciu.

Caracteristicile principale ale conținutului lichidului secundar (lichidul anodic- soluție de clorură de calciu 2%) și anume, concentrația ionilor de calciu, $v(\text{Ca}^{2+})$, mol, pentru diferite electrolizoare sunt prezentate în Tabelele 2.2, 2.3.

Tabelul 2.2. Concentrația ionilor de calciu refulat în celula anodului (CA) în regim periodic

	EDP-2	EDP-4	EDP-5	EDC-3	EDC-pilot
Volumul CA, mL	80	600	25	1500	300
$v(\text{Ca}^{2+})$, mol	0,0144	0,108	0,0045	0,27	0,054

Tabelul 2.3. Concentrația ionilor de calciu refulat în celula anodului (CA) în regim continuu

	EDP-2	EDP-5	EDC-3
Volumul CA, mL	80	25	1500
$v(\text{Ca}^{2+})$, mol	0,0144	0,0765	1,35

Conținutul lichidului secundar (concentrația soluției și tipul substanței) este important la procesarea și extragerea fracțiilor proteice în CPM. Se recomandă utilizarea unei sări organice a ionilor bivalenți, menținând concentrația de ioni respectivă prezentată anterior.

Au fost înregistrați următorii parametri: electrici (voltajul, U, V); termici (temperatura, t, °C); fizico-chimici (pH și potențialul redox E, mV) pe durata procesării și a stocării.

S-a determinat: consumul de energie, A ($\text{W} \cdot \text{h}$); consumul specific de energie pe o unitate de volum, A_{sv} ($\text{W} \cdot \text{h/mL}$); gradul de extragere a conținutului proteic în CPM, (Q, %); conținutul procentual al fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase din zer în CPM, conținutul cantitativ al fracțiilor proteice (Q_f , mg/gCPM).

Consumul de energie, A ($W \cdot h$) și consumul specific de energie pe o unitate de volum, A_{SV} ($W \cdot h/mL$), au fost determinați cu următoarele relații matematice:

- consumul de energie, A ($W \cdot h$):

$$A = I \cdot U \cdot t \quad (2.1)$$

unde: I – intensitatea curentului electric, A ;

U – voltajul (tensiunea curentului electric), V ;

t – timpul de procesare a zerului, min ;

- consumul specific de energie pe o unitate de volum, A ($W \cdot h/mL$):

$$A_{SV} = \frac{A}{V} \quad (2.2)$$

unde: A – consumul de energie, ($W \cdot h$);

V – volumul de zer procesat, mL ;

2.4. Metode fizico-chimice și biochimice pentru determinări analitice

1. pH-ul (aciditatea activă) și **potențialul redox** (E , mV) a zerului inițial și a probelor de zer procesat colectate la 5-10 min au fost înregistrate cu pH-metrul 766 (Knick, Germany), atât în timpul electroactivării, cât și pe perioada stocării.

2. Conținutul proteic. Cantitatea de proteină (Q , %), extrasă în concentratul proteico-mineral (sau gradul de extragere a proteinei în CPM) a fost determinată prin metoda *Warburg* cu spectrofotometrul de tip CΦ-56 [319]. Metoda spectrofotometrică *Warburg* permite determinarea cantitativă a proteinelor prin proprietatea aminoacizilor aromatici (tirozină, triptofan și fenilalanină) de a absorbi lumina ultravioletă la lungimea de undă $\lambda=278$ nm (Fig. 2.4). Concentrația masică a proteinelor în funcție de conținutul aminoacizilor aromatici are domeniul absorbției a undelor ultraviolete diferit. Convențional se consideră că la concentrație medie de proteină în soluție, egală cu 1,00 mg/mL , densitatea optică este egală cu 1,00 la lungimea de undă $\lambda=278$ nm, la grosimea stratului de lichid egal cu 1,00 cm.

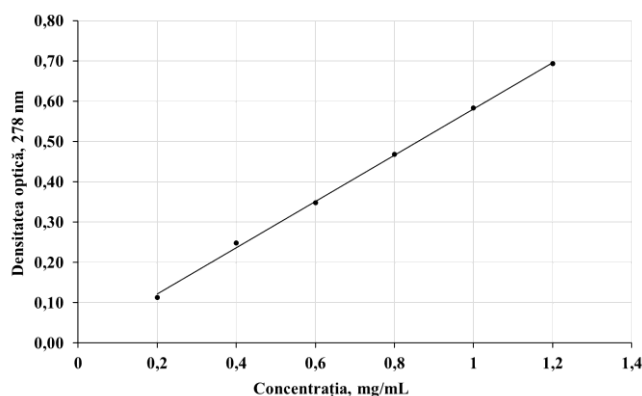


Fig. 2.4. Graficul de etalonare prin metoda spectrofotometrică Warburg (soluția etalon - albumina serică bovină BSA, coeficientul standard de determinare $k=1,72$)

Conținutul proteic prin metoda spectrofotometrică *Warburg* se determină după formula:

$$A = 0,6047 \cdot C - 0,001, \quad R^2 = 0.9978, \quad (2.3)$$

unde: A - densitatea optică înregistrată la lungimea de undă 278 nm; C – concentrația de proteină standard BSA, $\mu\text{g/mL}$; R^2 – precizia de aproximare, $1 - R^2$ – eroarea de aproximare

Gradul de extragere a proteinei în CPM (Q , %), a fost calculată prin diferența conținutului proteic în zerul inițial (ZI) și a celui restant în zerul deproteinizat (ZD)

$$Q = Q_{ZI} - Q_{ZD}, \% , \quad (2.4)$$

în care: Q – gradul de extragere a proteinei în CPM (%); Q_{ZI} – conținutul proteic în ZI(%); Q_{ZD} – conținutul proteic în ZD (%).

3. Conținutul proteinelor solubile. Pentru obținerea extractelor de proteină din CPM liofilizate au fost selectate trei soluții tampon: soluția tampon (I) – fosfat-citrat 0,5 M NaCl, 0,5 mM EDTA, **pH 5,6**; soluția tampon (II) – 0,05 M Tris-HCl 0,5 M NaCl, 0,5 mM EDTA, **pH 8,0** și soluția tampon (III) – 0,025M Tris-glycine, **pH 8,47**.

Conținutul total de proteine solubile (Q_s , %) extrase în CPM cu soluțiile tampon a fost determinat prin două metode: metoda micro-biuret și metoda Warburg. Metoda micro-biuret se bazează pe interacțiunea legăturilor peptidice cu ionii Cu^{2+} într-un mediu alcalin, ce duce la formarea unui complex colorat [321]. Metoda este considerată a fi rapidă, precisă și specifică pentru estimarea conținutului proteic, se utilizează la concentrația proteinei în soluție de la 0,02 până la 0,5 mg/mL. Sensibilitatea acestei metode este de 0,003 mg/mL. Măsurările se efectuează la lungimea de undă 330 nm.

Curba de calibrare este construită pentru soluțiile apoase de BSA, care au fost preparate prin diluarea soluției inițiale care conține 1 mg/mL BSA (0,1%) (Fig. 2.5).

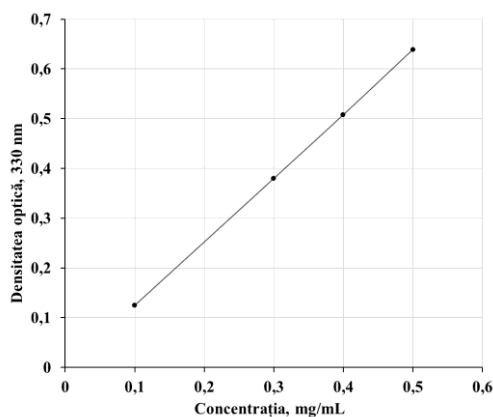


Fig. 2.5. Curba de calibrare pentru determinarea conținutului de proteine solubile extrase din CPM prin metoda micro-biuret - BSA cu concentrație de 0,1-0,6 mg/mL.

Conținutul de proteine determinate prin metoda microbiuret este calculat conform relației:

$$A = 0,77914 \cdot C + 0,00322; \quad (R^2 = 0,9999) \quad (2.5)$$

unde: A - densitatea optică înregistrată la lungimea de undă de 330 nm; C – concentrația proteinei standard (BSA, mg/mL), R^2 – precizia de aproximare, 1- R_2 – eroare de aproximare.

Cantitatea proteinelor solubile (Q_s , %) în concentratele obținute extrase cu diferite tipuri de soluții tampon este diferită, indicând o cantitate mai sporită de solubilitate în soluția tampon (II) – 0,05 M Tris-HCl 0,5 M NaCl, 0,5 mM EDTA, pH 8,0, care a fost selectată pentru extragerea proteinelor solubile (Fig. 2.6).

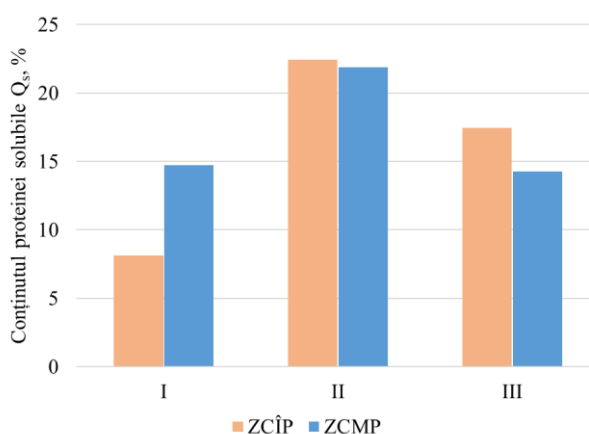


Fig. 2.6. Conținutul proteinei solubile (Q_s , %) extrase cu diferite soluții tampon (I-III), din concentratele proteice minerale obținute la electroactivarea a ZCÎP și ZCMP

4. Conținutul fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase din zer în CPM au fost analizate prin metoda electroforetică în gel de poliacrilamidă cu dodecil sulfat de sodiu, concentrația gelului de acrilamidă - 15%, (SDS-PAGE 15%), cu sistemele de electroforeză: BioRad și omniPAGE Mini Vertical [320].

Gelurile obținute au fost scanate prin intermediul Bio-5000 plus, Microtek, imaginile gelurilor scanate au fost retușate în aplicația Photo Pos Pro, apoi analizate cu Phoretix 1D Advans și GelAnalyser 19.1 pentru determinarea procentuală a fracțiilor proteice în CPM. Datorită specificului soft-urilor utilizate au fost determinate valorile cantitative (Q_p , mg/gCPM) a fracțiilor proteice extrase în CPM.

5. Determinarea conținutului aminoacizilor. Analiza aminoacizilor s-a efectuat la amino analizatorul AAA-339M (Cehia) prin metoda cromatografiei cu schimb de ioni [322], la Institutul de Fiziologie și Sanocreatologie, USM.

Analiza se efectuează în regim standard de determinare a aminoacizilor liberi cu utilizarea soluțiilor tampon cu litiu, pH 2,90; 2,95; 3,20; 3,80 și 5,00; cu viteza de scurgere de 12.0 mL/oră. Investigarea aminoacizilor liberi prin metoda cromatografiei cu schimb de ioni, permite obținerea

datelor precise privind conținutul și modificările cantitative a fiecărui aminoacid în parte, ceea ce asigură o analiză detaliată a compoziției aminoacidice în concentratele proteice minerale obținute.

6. Determinarea unghiului de polarizare. Analiza izomerizării lactozei în lactuloză la electroactivarea zerului a fost realizată cu polarimetrul Kruss P3000 prin determinarea unghiului de polarizare - α° a zerului deproteinizat și a soluției de lactoză pură de 4% pentru explicarea mecanismelor de extragere a unor fracții proteice în CPM. Înregistrarea unghiului de polarizare după electroactivare s-a efectuat pe durata relaxării imediat după electroactivare. Lungimea tubului 200 și 100 mm.

2.4.1. Reagenți și consumabile

Metodele biochimice au fost realizate cu utilizarea reagenților indicați în Tabelul 2.4.

Tabelul 2.4. Reagenți chimici

Nr.	Denumire reagenți	Caracteristică/ Producător	Destinație
1.	Tris(hidroximetil)aminometan (Tris-HCl)	$\geq 99,0\%$ (titrare), cristalin (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea soluțiilor tampon pentru extragerea proteinei solubile și prepararea gelurilor
2.	Acid etilendiaminotetraacetic (EDTA)	BioUltra, (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea soluțiilor tampon pentru extragerea proteinei solubile
3.	Clorura de sodiu, NaCl	ACS reagent, $\geq 99,0\%$ (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea soluțiilor tampon pentru extragerea proteinei solubile
4.	Acrilamidă	$\geq 99\%$ (HPLC), pulbere, (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea gelurilor de separare și concentrare
5.	N,N'-metilen-bisacrilamidă	$\geq 99,5\%$, pulbere, (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea gelurilor de separare și concentrare
6.	N,N,N',N'-tetrametiletildiamină	BioReagent, $\sim 99\%$, (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea gelurilor de separare și concentrare
7.	Dodecil sulfat de sodiu	BioReagent, $\geq 98,5\%$, (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea gelurilor de separare și concentrare
8.	Persulfat de amoniu	$\geq 98\%$, pudră, (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea gelurilor de separare și concentrare
9.	Glicerol	ACS reagent, $\geq 99,5\%$ (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea buffer-ului de proteină
10.	2-Mercaptoethanol	99%, (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea buffer-ului de proteină
11.	Albastru de Bromfenol	ACS reagent, (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea buffer-ului de proteină
12.	Glicină	$\geq 99\%$, pudră, (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea gelurilor de poliacrilamidă

13.	Isopropanol	≥99.5%, Laboratory Reagent grade, (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea soluției de fixare
14.	Acid acetic	glacial, ACS reagent, ≥99.7% (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Prepararea soluției de fixare și decolorare
15.	Brilliant Blue G pure	854,02 g/mol (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Colorarea gelurilor de poliacrilamidă pentru evidențierea fracțiilor proteice
16.	Standard de proteină (Marker)	14–97 kDa; 6.5–210 kDa, Bio Rad	Identificarea fracțiilor proteice
17.	Albumină serică bovină (BSA)	pulbere liofilizată, practic fără globulină, ≥99%	Analiza biochimică (Metoda micro-biuret, Warburg)
18.	Sulfat de cupru pentahidrat	≥98.0%, ReagentPlus, (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Analiza biochimică (Metoda micro-biuret)
19.	Hidroxid de sodiu	BioXtra, ≥98% (acidimetric, anhidru) (Sigma-Aldrich Chemie GmbH Eschenstrasse 5)	Analiza biochimică (Metoda micro-biuret)

2.5. Prelucrarea statistică a datelor experimentale

Toate experiențele au fost realizate în trei repetări, iar rezultatele experimentale obținute au fost supuse analizei statistice uzuale cu aplicarea instrumentelor statisticii descriptive (calculul mediilor aritmetice, abaterea standard, coeficientului de variație și coeficientului de regresie). Pragul semnificației statistice ales: $P < 0,05$. Prelucrarea statistică a rezultatelor a fost efectuată la calculator în programul MS Excel 2021.

Tabelul 2.5. Parametrii de măsurare, eroarea absolută și relativă de măsurare a mărimilor

Nr. crt.	Aparat de măsurare	Parametrul măsurat sau calculat	Valorile numerice	Abaterea relativă, σ
1.	Cronometru	Durata procesării, τ	300 – 3600 s	$(0,08 \div 0,33)10^{-3}$ s
2.	Termometrul chimic	Temperatura în faza lichidă, t , °C	10 – 55	0,0018 – 0,02 °C
3.	I/S	Densitatea curentului electric, j	10, 20 mA/cm ²	0,045 ± 0,22
4.	TEC-5020	Voltajul, U	0,05 – 60 V	0,01% + 3 mV
		Amperajul, I	0,05-5 A	0,01% + 2mA
5.	Voltmetru, M4200/1	Voltajul, U	0,05 – 30 V	±1,5%
6.	Ampermetru, M4210	Amperajul, I	0,05-50 A	±1,5%
7.	Balanța analitică, Bel Engineering M523i	Determinarea masei CPM, reactivilor	0,001g – 520g	±0,001
8.	Spectrofotometru SF-56	Densitatea optică la lungimea de undă λ	190-1100nm	±1,0
9.	pH-metrul 766, Knik	pH	–2,00 ... +16,00	< 0,01
		E, mV	–1999 ... +1999	< 0,1 % ± 0,3 mV
		Temperatura în faza spumoasă t , °C	–50,0 ... +150,0	< 0,3 K
10.	Polarimetrul digital P3000 Kruss	Unghiul de polarizare, α°	±90°	± 0,01°

2.6. Concluzii la capitolul 2

1. Au fost elaborate cinci electrolizoare cu parametri geometrici și cerințe tehnice diferite (EDP-2, EDP-4, EDP-5 EDC-3, EDC-pilot), destinate electroactivării produselor lactate secundare, și stabilite regimurile de electroactivare a diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare în dependență de parametrii electrici, termici, fizico-chimici pentru extragerea CPM în regim periodic și continuu de refulare a zerului și a lichidului anodic;

2. Au fost selectate trei tipuri de zer cu conținut inițial proteic diferit: zer cu conținut înalt de proteină (ZCÎP)– zer obținut după fabricarea brânzei granulate "Grăuncior"; zer cu conținut mediu de proteină (ZCMP) – zer obținut după fabricarea brânzei de vaci, cu conținutul de grăsime 5% și zer cu conținut scăzut de proteină (ZCSP) – zer obținut după fabricarea produsului de brânză, cu conținutul de grăsimi 18%;

3. Au fost selectate metodele de analiză fizico-chimice și biochimice pentru: determinarea consumului specific de energie pe o unitate de volum; înregistrarea și analiza variației pH-ului și potențialului redox la electroactivare și pe perioada stocării (în relaxare); determinarea gradului de extragere a PSZ în CPM; identificarea fracțiilor proteice recuperate din zer în CPM; determinarea unghiului de polarizare - α° a zerului deproteinizat și a soluției de lactoză pură de 4% electroactivată; determinarea conținutului aminoacizilor pentru estimarea valorii biologice a CPM.

3. STABILIREA REGIMURILOR OPTIME LA ELECTROACTIVAREA PRODUSELOR LACTATE SECUNDARE CU EXTRAGEREA PROTEINELOR SERICE ÎN CONCENTRATE PROTEICE MINERALE

Electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare conform scopului principal al lucrării și obiectivelor specifice stipulate, prevede elaborarea procedului non-rezidual, ecologic, de fracționare a PSZ la recuperarea în CPM. Procesarea permite obținerea a două fracții majore: concentrate proteice, îmbogățite predeterminat cu anumite fracții proteice și minerale și zer deproteinizat, ce conține, parțial, lactuloză izomerizată din lactoză, minerale, hidrolizate proteice și aminoacizi [28]. Aceste procese au loc simultan [28, 323] (Fig.3.1).

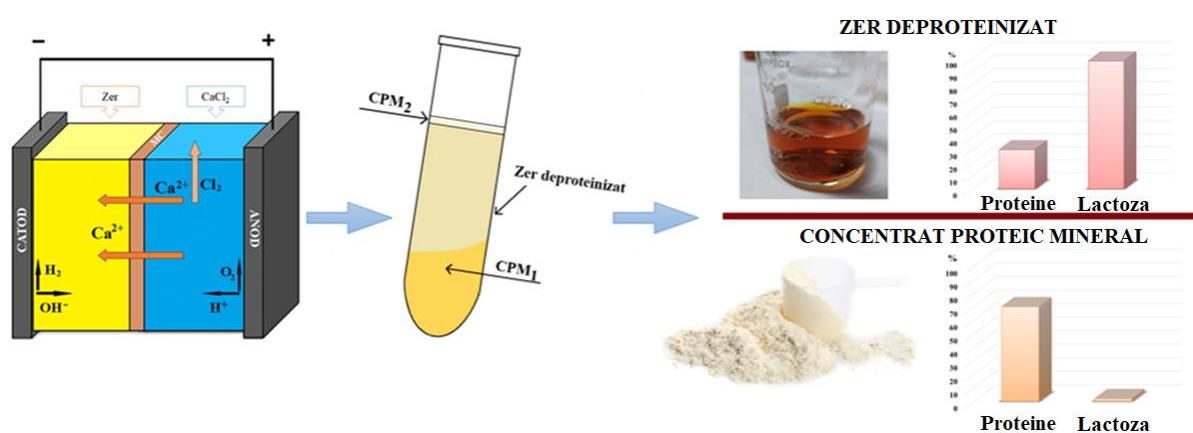


Fig. 3.1. Fraționarea zerului la electroactivare

Electroactivarea zerului în regim periodic și continuu a permis înțelegerea procesului și cercetarea extragerii fracțiilor proteice majore în CPM, influența tuturor parametrilor constructivi/geometrici, electrici, termici, fizico-chimici și biochimici, la electrofracționarea zerului pentru ajustarea procedului la scară industrială.

Realizarea obiectivelor specifice a generat modalitățile de executare a cercetărilor, atribuind „o nouă viață” reziduurilor prin căi sustenabile, evidențiind posibilitățile fezabilității procedului propus. În acest context, s-a studiat electroactivarea în regim periodic și continuu de refulare a zerului și a lichidului secundar în electrolizoarele cu diafragmă cu diferiți parametri geometrici și anumite cerințe tehnice, pentru identificarea regimurilor și condițiilor optime, recomandabile mediului de afaceri.

3.1. Electroactivarea zerului în regim periodic

Procesarea în regim periodic de refulare a zerului și a lichidului anodic are ca scop evidențierea reacțiilor multiple, ce au loc la electroactivarea tuturor componentelor din conținutul solid al zerului, influențate atât de factori externi (parametri electrici), cât și de interacțiunile

interne generate la acțiunea câmpului electric, ce se manifestă diferit la tratarea în diferite electrolizoare a diferitor tipuri de zer.

3.1.1. Caracterizarea parametrilor electrici la electroactivarea în regim periodic

Parametrii electrici principali la electroactivarea zerului sunt densitatea curentului electric, care se menține constantă pe durata procesării $j=10$ și 20mA/cm^2 , însă variază voltajul (U , V), care indică conductibilitatea mediului procesat. Conductibilitatea este condiționată de multipli factori: parametrii constructivi/geometrici (cu carcasă sub formă de paralelipiped sau semicilindrică), distanța între electrozi, tipul membranei utilizate, conținutul solid al zerului inițial, volumul zerului procesat (respectiv raportul V/S , mL/cm^2), concentrația ionilor de calciu $v(\text{Ca}^{2+})$, mol în lichidul secundar (anodic). Mărirea conductibilității prin micșorarea rezistenței mediului procesat, are ca scop reducerea consumului de energie (A , $W\cdot h$) și în special a consumului specific de energie pe o unitate de volum (A_{SV} , $W\cdot h/\text{mL}$) – parametru principal, ce determină eficiența procedurii și permite transferul tehnologic de la cercetările în condiții de laborator la nivel industrial.

Determinarea consumului specific de energie pe o unitate de volum este un factor decisiv în studiul electroactivării diferitor tipuri de zer, procesate în diferite electrolizoare, și anume: extragerea proteinelor serice în CPM și izomerizarea lactozei în lactuloză au loc simultan, deci, la consumul specific de energie se atribuie posibilitatea obținerii a două produse concomitent – CPM și ZD ce conține lactuloză izomerizată.

Variația voltajului, a consumului de energie și a consumului specific de energie pe o unitate de volum (A_{SV} , $W\cdot h/\text{mL}$) în procesul de electroactivare a trei tipuri de zer ZCÎP, ZCMP și ZCSP, în regim periodic de refulare a zerului și a LA, la densitatea curentului electric de 10 și 20mA/cm^2 în diferite electrolizoare, depinde de volumul zerului procesat, parametrii constructivi/geometrici (cu carcasă sub formă de paralelipiped sau semicilindrică), conținutul solid al zerului inițial și de concentrația ionilor de calciu a lichidului secundar [324-328].

Voltajul, consumul de energie și consumul specific de energie pe o unitate de volum la procesarea ZCÎP, la $j=10\text{mA/cm}^2$ în electrolizoarele EDP-2 și EDP-4, cu configurația geometrică sub formă de paralelipiped, distanță asimetrică între electrozi și membrană, raportul V/S – $1,4$ și $1,0\text{ mL/cm}^2$, respectiv, se mențin la valori mai mici, comparativ cu procesarea în electrolizoarele cu carcasă semicilindrică, EDC-3 și EDC-pilot, ce au distanța simetrică între electrozi și membrană, iar raportul V/S – $2,0$ și $0,75\text{ mL/cm}^2$ respectiv, unde parametrii electrici cresc nesemnificativ, având un volum mai mare de zer procesat (în special EDC-3). Procesarea la $j=20\text{mA/cm}^2$ păstrează aceeași dinamică de variație a parametrilor electrici (Tab. 3.1, A1.1, A1.2).

Consumul specific de energie pe o unitate de volum, A_{SV} ($W \cdot h/mL$), la electroactivarea ZCÎP, în electrolizoarele cercetate, indică cele mai mici valori la tratarea în electrolizorul EDC-3, ce permite procesarea zerului cu cel mai redus consum specific de energie pe o unitate de volum A_{SV} ($W \cdot h/mL$), la ambele regimuri de procesare $j=10$ și 20 mA/cm^2 (Tab. 3.1) [324].

Tabelul 3.1. Consumul specific de energie pe o unitate de volum, A_{SV} ($W \cdot h/mL$), la electroactivarea ZCÎP în diferite electrolizoare

Densitatea curentului electric	Durata de procesare	Consumul specific de energie pe o unitate de volum, A_{SV} , $W \cdot h/mL$			
		EDP-2	EDP-4	EDC-3	EDC-pilot
$j=10 \text{ mA/cm}^2$	5 min	-	0,031	0,004	0,008
	10 min	0,007	0,064	0,008	0,020
	15 min	-	0,133	0,014	0,042
	20 min	0,023	0,186	0,022	0,079
	25 min	-	0,317	0,035	0,128
	30 min	0,045	0,544	0,050	0,243
	CC (30 min)	0,062	0,326	0,066	0,364
$j=20 \text{ mA/cm}^2$	5 min	0,015	0,017	0,012	0,022
	10 min	0,054	0,040	0,029	0,087
	15 min	0,185	0,130	0,066	0,265
	20 min	-	-	0,135	-
	CC (15 min)	0,378	0,336	0,236	0,751

Variația parametrilor electrici la electroactivarea ZCMP în regim periodic la densitatea curentului electric 10 și 20 mA/cm^2 în diferite electrolizoare este diferită, influențată de aceeași factori (volumul zerului procesat (respectiv raportul V/S), parametri constructivi/geometrici (cu carcasă sub formă de paralelipiped sau cea semicilindrică), conținutul solid, în special cel proteic, al zerului inițial și de concentrația ionilor de calciu în LA (Tab. A1.1, A1.2).

Tabelul 3.2. Consumul specific de energie pe o unitate de volum, A_{SV} ($W \cdot h/mL$), la electroactivarea ZCMP în diferite electrolizoare

Densitatea curentului electric	Durata de procesare	Consumul specific de energie pe o unitate de volum, A_{SV} , $W \cdot h/mL$			
		EDP-2	EDP-4	EDC-3	EDC-pilot
$j=10 \text{ mA/cm}^2$	5 min	-	0,006	0,004	0,008
	10 min	0,009	0,014	0,008	0,019
	15 min	-	0,028	0,013	0,044
	20 min	0,022	0,051	0,020	0,067
	25 min	-	0,106	0,027	0,099
	30 min	0,053	0,233	0,036	0,134
	CC (30 min)	0,073	0,429	0,041	0,168
$j=20 \text{ mA/cm}^2$	5 min	-	0,017	0,012	0,027
	10 min	0,033	0,059	0,032	0,087
	15 min	-	0,139	0,065	0,245
	20 min	0,228	-	0,121	-
	CC (15 min)	0,423	0,600	0,197	0,693

Electroactivarea ZCSP, la densitățile curentului electric 10 și 20 mA/cm², s-a efectuat în electrolizoarele EDP-2 și EDC-pilot. Variația voltajului nu indică decalaj mare în electrolizoarele EDP-2 și EDC-pilot, ele diferă după: configurația geometrică (sub formă de paralelipiped-EDP-2 și semicilindrică EDC-pilot); asimetria celulelor catodului și cea a anodului (EDP-2 are celule asimetrice, iar EDC-pilot - simetrice); volumul zerului procesat și respectiv concentrația ionilor de calciu (Tab. A1.1, A1.2). Variația consumului specific de energie la electroactivarea ZCSP, la densitățile curentului electric 10 și 20mA/cm² în electrolizoarele EDP-2 și EDC-pilot indică cele mai reduse valori pentru EDP-2 la j=10mA/cm². Configurația și asimetria celulelor catodului și anodului la tratarea acestui tip de zer, cu cel mai mic conținut proteic din tipurile de zer cercetate, influențează consumul de energie, indicând cele mai reduse valori pentru EDP-2 (Tab. A1.1, A1.2).

Electrolizorul EDC-pilot, care a fost conceput cu parametri optimi constructivi, având la bază configurația electrolizorului EDC-3, pentru eficientizarea electroactivării prin mărirea suprafeței de activare, în special, pentru reducerea A_{SV} (W·h/mL) nu a permis reducerea lui pentru acest tip de zer în regim periodic de tratare. Aceste optimizări sunt mai eficiente pentru procesarea în regim continuu de refulare a zerului și ajustarea la condițiile de procesare în mediul industrial (Tab. 3.3) [327, 328].

Tabelul 3.3. Consumul specific de energie pe o unitate de volum, A_{SV} (W·h/mL), la electroactivarea ZCSP în diferite electrolizoare

Densitatea curentului electric	Durata de procesare	Consumul specific de energie pe o unitate de volum, A _{SV} , W·h/mL	
		EDP-2	EDC-pilot
j=10mA/cm ²	5 min	-	0,008
	10 min	0,009	0,019
	15 min	-	0,042
	20 min	0,023	0,063
	25 min	-	0,093
	30 min	0,052	0,132
	CC (30 min)	0,067	0,263
j=20mA/cm ²	5 min	0,013	0,027
	10 min	0,041	0,080
	15 min	0,106	0,191
	20 min	0,219	-
	CC (20 min)	0,262	0,459

Voltajul și consumul de energie în configurațiile cercetate, indică conductibilitatea mediului procesat, influențată, în primul rând de conținutul solid, inclusiv cel proteic, al tipului de zer tratat, de forma geometrică și caracteristicile tehnice ale electrolizoarelor, volumul de zer electroactivat (în special V/S, mL/cm²), concentrația ionilor de calciu în LA.

Consumul specific de energie sumar la o unitate de volum A_{SV} ($W \cdot h/mL$), la electroactivarea ZCÎP, în regim periodic de tratare la densitatea curentului electric 10 și 20 mA/cm^2 în diferite electrolizoare indică rezonabilitatea utilizării electrolizorului EDC-3 (Fig. 3.2).

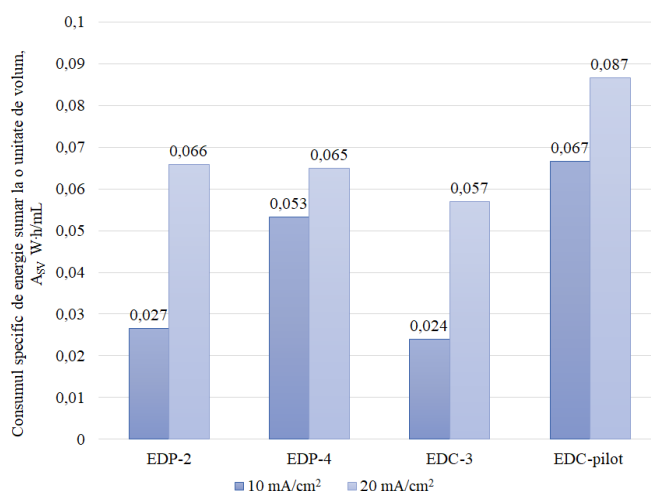


Fig. 3.2. Consumul specific de energie sumar la o unitate de volum, A_{SV} ($W \cdot h/mL$), la electroactivarea ZCÎP, în diferite electrolizoare, la densitățile curentului electric 10 și 20 mA/cm^2

Variația consumului specific de energie sumar la o unitate de volum, A_{SV} ($W \cdot h/mL$), la electroactivarea ZCMP, în electrolizoarele EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot la densitățile curentului electric 10 și 20 mA/cm^2 , la fel, ca și în cazul electroactivării ZCÎP, indică eficiența utilizării electrolizorului EDC-3 în regim periodic de procesare (Fig. 3.3).

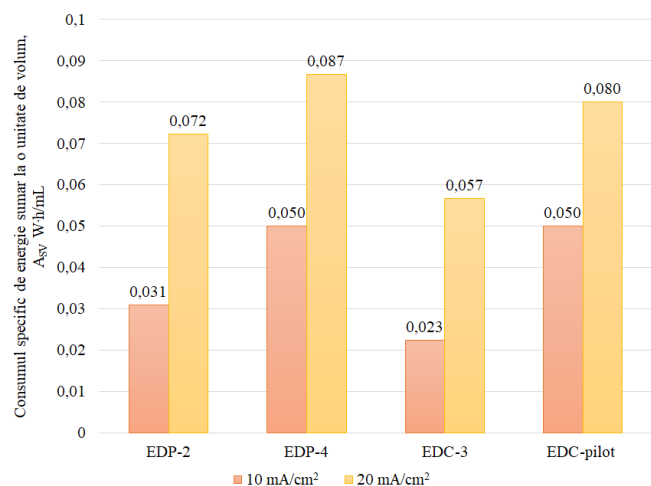


Fig. 3.3. Consumul specific de energie sumar la o unitate de volum, A_{SV} ($W \cdot h/mL$), la electroactivarea ZCMP, în diferite electrolizoare, la densitățile curentului electric 10 și 20 mA/cm^2

Consumul specific de energie sumar la o unitate de volum, A_{SV} ($W \cdot h/mL$), la electroactivarea ZCSP în electrolizoarele EDP-2, EDC-pilot, la densitățile curentului electric 10 și 20 mA/cm^2 , în pofida faptului că electrolizorul EDC-pilot a fost conceput cu parametri optimizați, în regim periodic de tratare nu a demonstrat reducerea consumului de energie pentru acest tip de zer, mai rentabil, fiind EDP-2 cu celulele catodului și anodului asimetrice și formă de paralelipiped (Fig. 3.4).

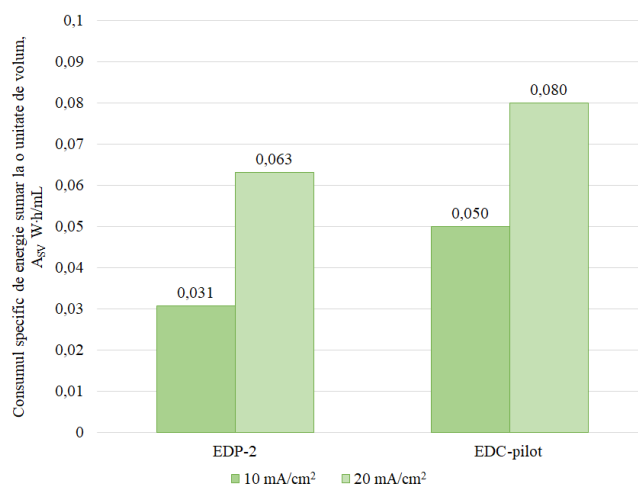


Fig. 3.4. Consumul specific de energie sumat la o unitate de volum, A_{SV} (W·h/mL), la electroactivarea ZCSP, în diferite electrolizoare, la densitățile curentului electric 10 și 20mA/cm²

Electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare, cu diferiți parametri constructivi/geometrice influențează consumul specific de energie pe o unitate de volum și, anume, depinde de volumul procesat, conținutul solid și proteic al fiecărui tip de zer și este atribuit la obținerea a două produse simultan: concentrat proteico-mineral cu diferit conținut de proteine serice și zer deproteinizat ce conține lactuloză izomerizată.

3.1.2 Caracterizarea parametrilor termici la electroactivarea în regim periodic a diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare

Proteinele serice ale zerului au un prag de denaturare termică de 55-60°C, iar extragerea lor în concentratele proteice necesită respectarea anumitor regimuri de procesare. Electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare necesită gestionarea corectă a regimurilor de procesare, care este provocată de încălzirea Joule, dependentă de conductibilitatea mediului tratat. Condițiile necesare pentru reducerea rezistenței sistemului necesită: asigurarea prezenței purtătorilor de sarcină în dependență de conținutul solid al fiecărui tip de zer, micșorarea rezistenței la membrană în dependență de tipul utilizat, menținerea distanței optime între electrozi și electrozi și membrană, componența conținutului lichidului secundar.

Electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare, în celula catodului generează formarea a două faze: faza spumoasă și lichidă, ce a permis înregistrarea temperaturii în faza lichidă (t_L , °C) și faza spumoasă (t_S , °C) [324-328].

Variația temperaturii în fazele lichidă și spumoasă, în electrolizoarele EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, la electroactivarea ZCÎP, la densitatea curentului electric $j=10\text{mA/cm}^2$ indică o creștere a temperaturii mai sporite în faza lichidă, comparativ cu cea spumoasă, condiționată de procesele multiple ce au loc la formarea fazei spumoase: flotarea ionică provocată de degajarea hidrogenului ca urmare a reacției de bază la electroactivare în urma disocierii apei în regiunea

catodului, dar și de reacțiile de salinizare a proteinelor, care datorită conținutului sporit de minerale, generează migrația ionilor bivalenți din celula anodului, ce intensifică formarea fazei spumoase (Tab. 3.4).

Variația temperaturii în fazele lichidă și spumoasă, în electrolizoarele EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, la electroactivarea ZCÎP, la densitatea curentului electric $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ indică atât creșterea temperaturii în faza lichidă datorată încălzirii Joule, ca cauză a măririi rezistenței ohmice globale, cât și intensificarea formării fazei spumoase, ce în mare parte depinde de multiplele procese termo- și electro-hidrodinamice, influențate de formarea compușilor proteici la electroactivare (Tab. 3.4).

Tabelul 3.4. Variația temperaturii în fazele lichidă ($t_L, ^\circ\text{C}$) și spumoasă ($t_s, ^\circ\text{C}$), în diferite electrolizoare la electroactivarea ZCÎP

Densitatea curentului electric	Durata de procesare	EDP-2		EDP-4		EDC-3		EDC-pilot	
		$t_L, ^\circ\text{C}$	$t_s, ^\circ\text{C}$	$t_L, ^\circ\text{C}$	$t_s, ^\circ\text{C}$	$t_L, ^\circ\text{C}$	$t_s, ^\circ\text{C}$	$t_L, ^\circ\text{C}$	$t_s, ^\circ\text{C}$
$j=10\text{mA}/\text{cm}^2$	inițial	15,00	16,00	17,00	17,00	20,00	19,10	14,00	13,90
	5 min	18,00	18,60	19,50	19,40	22,50	21,70	18,00	19,00
	10 min	19,50	19,00	22,00	19,60	24,00	22,90	20,50	19,50
	15 min	20,50	19,40	24,00	20,00	25,00	23,40	22,00	20,10
	20 min	22,00	19,70	26,00	20,50	27,00	23,30	25,00	20,80
	25 min	23,50	20,10	28,00	20,10	28,00	23,40	28,00	21,20
	30 min	24,50	20,50	31,00	20,30	29,00	23,50	30,00	22,80
	CC (30 min)	24,50	20,00	33,00	20,40	29,00	24,80	30,00	19,70
$j=20\text{mA}/\text{cm}^2$	inițial	16,00	15,80	15,00	9,50	16,00	15,80	14,00	14,00
	5 min	24,00	23,20	21,00	18,30	25,00	19,40	19,00	15,60
	10 min	30,00	23,80	30,50	20,00	30,00	21,10	26,00	16,80
	15 min	35,00	24,90	37,00	23,90	36,00	22,00	35,00	19,30
	20 min	38,00	26,10	-	-	-	-	-	-
	CC (15 min)	38,00	27,60	37,00	21,10	36,00	20,40	35,00	20,00

Creșterea temperaturii ($t, ^\circ\text{C}$) la electroactivarea ZCMP, în regim periodic de tratare la densitatea curentului electric $10\text{mA}/\text{cm}^2$ în diferite electrolizoare, depinde de energia comunicată mediului tratat și conductibilitatea lui. Configurația geometrică și parametrii tehnici diferiți a electrolizorului cu diafragmă EDC-3 confirmă rentabilitatea utilizării lui și din acest punct de vedere – prin caracterul mai lent al creșterii temperaturii, ceea ce este deosebit de important pentru proteinele serice ale zerului, care au o temperatură de denaturare scăzută.

Creșterea temperaturii ($t, ^\circ\text{C}$) la electroactivarea ZCMP, în regim periodic de tratare la densitatea curentului electric $20\text{mA}/\text{cm}^2$ este mai intensivă, însă, la fel, confirmă rentabilitatea utilizării electrolizorului EDC-3, având un volum mai mare de zer procesat și LA, comparativ cu celelalte electrolizoare, ce respectiv contribuie la micșorarea rezistenței ohmice globale (Tab. 3.5).

Tabelul 3.5. Variația temperaturii în fazele lichidă (t_L , °C) și spumoasă (t_s , °C), în diferite electrolyzoare la electroactivarea ZCMP

Densitatea curentului electric	Durata de procesare	EDP-2		EDP-4		EDC-3		EDC-pilot	
		t_L , °C	t_s , °C	t_L , °C	t_s , °C	t_L , °C	t_s , °C	t_L , °C	t_s , °C
$j=10\text{mA/cm}^2$	inițial	15,00	15,60	16,00	15,70	16,00	16,00	11,00	9,20
	5 min	16,50	15,80	19,00	18,40	17,00	18,70	18,00	18,20
	10 min	17,50	16,20	21,50	18,80	19,00	18,50	20,00	19,10
	15 min	19,50	16,70	24,00	19,40	20,00	19,10	22,50	19,70
	20 min	21,00	17,20	26,00	20,30	21,00	18,80	25,00	19,30
	25 min	22,00	17,60	28,00	20,20	22,00	19,50	27,00	19,50
	30 min	23,50	18,00	33,00	21,40	24,00	19,70	29,00	20,30
	CC (30 min)	23,50	17,40	33,00	19,90	24,00	19,30	29,00	22,20
$j=20\text{mA/cm}^2$	inițial	15,50	16,20	18,00	16,30	16,00	16,00	15,00	11,90
	5 min	19,50	16,80	27,00	19,30	22,00	18,30	24,00	19,10
	10 min	26,50	18,00	31,00	19,10	25,00	20,00	32,00	21,30
	15 min	35,00	19,50	37,00	21,40	31,00	20,80	37,00	21,60
	20 min	40,00	21,20	-	-	36,50	21,40	-	-
	CC (20 min)	40,00	19,10	37,00	20,30	37,00	23,40	37,00	19,60

Variația temperaturii în fazele lichidă și spumoasă, în electrolyzoarele EDP-2, EDC-pilot, la electroactivarea ZCSP la densitatea curentului electric $j=10\text{mA/cm}^2$ indică o creștere mai vădită la utilizarea electrolyzorului EDC-pilot în faza lichidă, comparativ cu EDP-2, condiționată de procesele electrohidrodinamice favorizate de parametrii constructivi-geometrici, conținutul solid al zerului și cel al lichidului anodic, ce provoacă mărirea conductibilității mediului (Tab. 3.6). Variația temperaturii în fazele lichidă și spumoasă, în electrolyzoarele EDP-2, EDC-pilot, la electroactivarea ZCSP, la densitatea curentului electric $j=20\text{mA/cm}^2$ menține același caracter de creștere a temperaturii condiționată de aceiași factori, însă nu depășește temperatura limită de denaturare a proteinelor serice recuperate în CPM (Tab. 3.6).

Tabelul 3.6. Variația temperaturii în fazele lichidă (t_L , °C) și spumoasă (t_s , °C), în diferite electrolyzoare la electroactivarea ZCSP

Densitatea curentului electric	Durata de procesare	EDP-2		EDC-pilot	
		t_L , °C	t_s , °C	t_L , °C	t_s , °C
$j=10\text{mA/cm}^2$	inițial	13,50	15,60	16,00	10,60
	5 min	16,00	15,80	20,00	19,60
	10 min	17,00	16,10	21,50	20,40
	15 min	18,50	16,40	25,00	21,10
	20 min	20,00	16,80	25,50	21,40
	25 min	22,00	17,10	28,00	22,20
	30 min	23,00	17,70	29,00	23,00
	CC (30 min)	23,00	17,20	29,00	22,40
$j=20\text{mA/cm}^2$	inițial	14,10	15,00	16,00	12,50
	5 min	18,00	15,70	28,00	20,50
	10 min	26,00	17,00	30,00	22,20
	15 min	31,00	19,10	43,00	22,60
	20 min	36,00	20,50	-	-
	CC (20 min)	36,00	20,10	43,00	21,30

Electroactivarea diferitor tipuri de zer, în electrolizoarele elaborate cu diferiți parametri constructivi/geometrici la diferite regimuri de procesare, nu permite denaturarea termică a proteinelor serice la extragerea lor în CPM, astfel, procesul, face posibilă obținerea unor produse proteice de calitate.

3.1.3 Caracterizarea parametrilor fizico-chimici la electroactivarea în regim periodic a diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare

Valorile parametrilor fizico-chimici principali – pH și potențialului redox E, (mV) – la electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare cu diferiți parametri constructivi/geometrici variază datorită reacțiilor caracteristice procesului de disociere a apei în celula catodului și a anodului la suprafața electrozilor și caracterizează modificările fizico-chimice și biochimice ale zerului.

Concomitent, la electroactivare, la catod are loc disocierea apei și formarea ionilor hidroxil, ce caracterizează mediul alcalin și degajarea hidrogenului gazos, ce impune flotarea ionică prin înspumare, însoțită simultan și de salinizarea proteinelor, datorită migrării ionilor bivalenți din celula anodului, ce intensifică procesul de înspumare și „desfacere” a moleculelor de proteină. Grupele amine, la rândul său, intensifică mediul alcalin, impunând o creștere rapidă a valorilor pH în celula catodului, ce favorizează trecerea fracțiilor proteice prin punctul lor izoelectric și o scădere considerabilă a potențialului redox, caracterizat de reacții reductante intense.

Creșterea valorilor pH la electroactivarea mediilor disperse este însoțită și de trecerea aquacomplexilor, unde în calitate de liganzi servesc moleculele de apă polarizate, ce mențin structura coloidală împreună cu proteinele, în hidroxocomplecși, ce au în calitate de liganzi ionii de hidroxil. În dependență atât de conținutul proteic al fiecărui tip de zer, cât și de forma geometrică a electrolizorului și respectiv a volumului procesat, viteza de trecere a aquacomplexilor în hidroxocomplecși este diferită. La fel descreșterea potențialului redox caracterizează reacțiile de oxido-reducere, ce are valori pronunțat negative în celula catodului, unde, respectiv, au loc reacții reductante caracteristice mediului procesat.

Creșterea mai lentă a valorilor pH în electrolizoarele EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, la electroactivarea ZCÎP, la densitățile curentului electric $j=10\text{mA/cm}^2$, denotă o trecere mai lentă a aquacomplexilor în hidroxocomplecși, comparativ cu EDP-2 în care practic lipsește această trecere și foarte rapid are loc formarea hidroxocomplexilor (Fig. 3.5 A) [324]. Potențialul redox are același caracter de descreștere pentru zerul electroactivat, indicând viteza de formare a reductanților activi (Fig. 3.5 A). Analiza parametrilor fizico-chimici (pH, E, mV), permite investigarea transformărilor multiple ale principalelor componente din zer, în primul rând, a

fracțiunilor proteice, precum și a stării de activare a aminoacizilor, depinde de energia comunicată sistemului și de starea lor de activare [324].

Variația valorilor pH în electrolizoarele EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, la electroactivarea ZCÎP, la densitatea curentului electric $j=20\text{mA/cm}^2$, permite o trecere mai rapidă atât a aquacomplecșilor în hidroxocomplecși, cât și de formare a reductanților activi (Fig. 3.5 B). Excepție este EDC-3, ce are un raport V/S, mL/cm² și distanța între electrozi și electrozi și membrană mai mare. Electroactivarea acestui tip de zer, cu conținut înalt de proteină, manifestă o trecere a aquacomplecșilor în hidroxocomplecși mai lentă, și respectiv, o descreștere mai lentă a potențialului redox. Astfel, procesarea în EDC-3, asigură realizarea condițiilor optime de extragere a proteinelor serice în CPM la un consum specific de energie pe o unitate de volum mai redus.

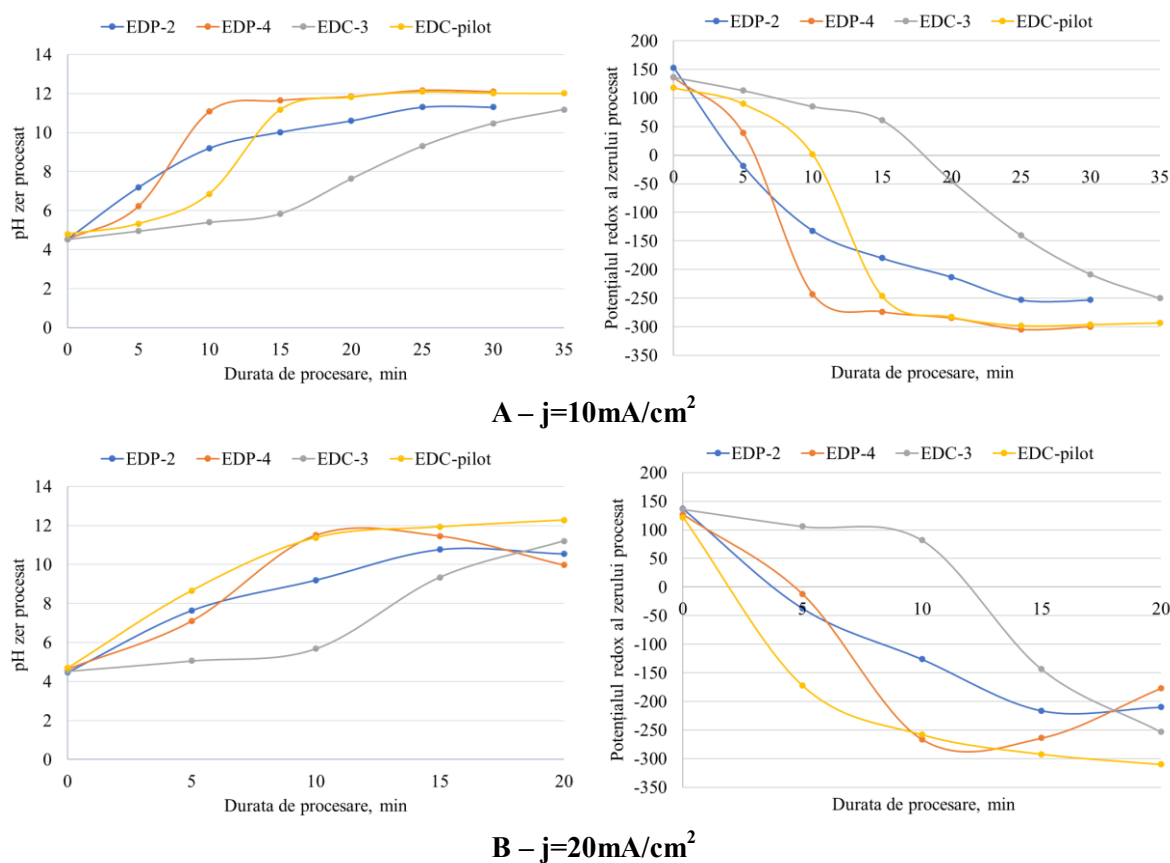


Fig. 3.5. Variația parametrilor fizico-chimici (pH, E, mV) la electroactivarea ZCÎP în EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, la A – $j=10\text{mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{mA/cm}^2$

Creșterea valorilor pH în electrolizoarele EDP-2, EDP-4, EDC-pilot, la electroactivarea ZCMP, la densitatea curentului electric $j=10\text{mA/cm}^2$ confirmă trecerea mai rapidă a aquacomplecșilor în hidroxocomplecși pentru acest tip de zer, comparativ cu ZCÎP. Tratarea în EDC-3 a ZCMP este caracterizată de o trecere mai lentă. Valorile potențialului redox la electroactivarea ZCMP, la densitatea curentului electric $j=10\text{mA/cm}^2$ indică o viteză de formare a reductanților activi mai rapidă la tratarea în EDP-2, EDP-4, EDC-pilot, comparativ cu EDC-3 care

e caracterizat de o descreștere mai lentă, după 20 min de procesare (Fig. 3.6 A) [325, 326].

Variația valorilor pH în electrolizoarele EDP-2, EDP-4, EDC-pilot, la electroactivarea ZCMP, la densitatea curentului electric $j=20\text{mA/cm}^2$ denotă o trecere imediată a aquacomplecșilor în hidroxocomplecși, iar pentru EDC-3 această perioadă se reduce de două ori comparativ cu procesarea la $j=10\text{mA/cm}^2$. Descreșterea valorilor potențialului redox, la fel, este de două ori mai rapidă în aceste condiții de tratare (Fig. 3.6 B).

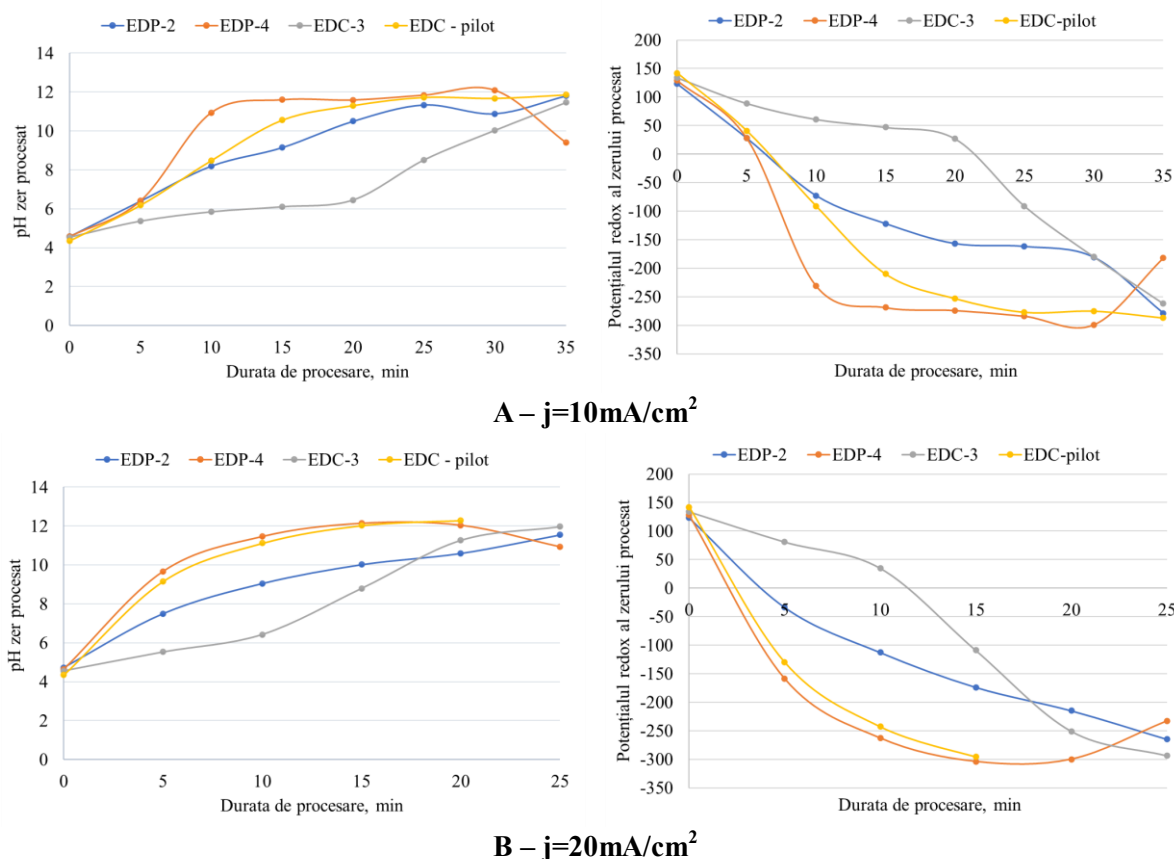


Fig. 3.6. Variația parametrilor fizico-chimici (pH, E, mV) la electroactivarea ZCMP în EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, la A – $j=10\text{mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{mA/cm}^2$

Variația pH în electrolizoarele EDP-2, EDC-pilot, la electroactivarea ZCSP, la densitatea curentului electric $j=10\text{mA/cm}^2$ se comportă diferit comparativ cu tipurile de zer descrise anterior, datorat faptului că are cel mai mic conținut proteic.

Creșterea valorilor pH are un caracter vădit de trecere a aquacomplecșilor în hidroxocomplecși la $j=10\text{mA/cm}^2$ la procesarea în EDC-pilot și valori intens negative a potențialului redox, ce relevă formarea intensă a reductanților activi (Fig. 3.7 A) [327, 328]. Procesarea ZCSP, în EDP-2, ce are formă de paralelipiped și celulele catodului și anodului asimetrice, indică o trecere foarte lentă în mediul alcalin și, respectiv valori slab negative a potențialului redox. Acest fapt se datorează, posibil, volumului procesat cu mult mai mic în EDP-2 comparativ cu EDC-pilot, și

cantității mai reduse a ionilor de calciu debitate din celula anodului prin membrana eterogenă MK-40 și, respectiv, reducerea vitezei de salinizare a proteinelor la formarea concentratelor proteice. Tratarea acestui tip de zer în EDC-pilot, optimizat după parametrii tehnici, menține caracterul clasic de trecere a aquacomplecșilor în hidroxo-complecși și reacțiile de oxido-reducere la electroactivare [327, 328].

Variația valorilor pH și a potențialului redox la electroactivarea ZCSP, la densitatea curentului electric $j=20\text{mA/cm}^2$ în electrolizoarele EDP-2, EDC-pilot, menține caracterul de creștere/scădere ca și la tratarea la 10mA/cm^2 , care este, însă, de două ori mai rapid (Fig. 3.7 B).

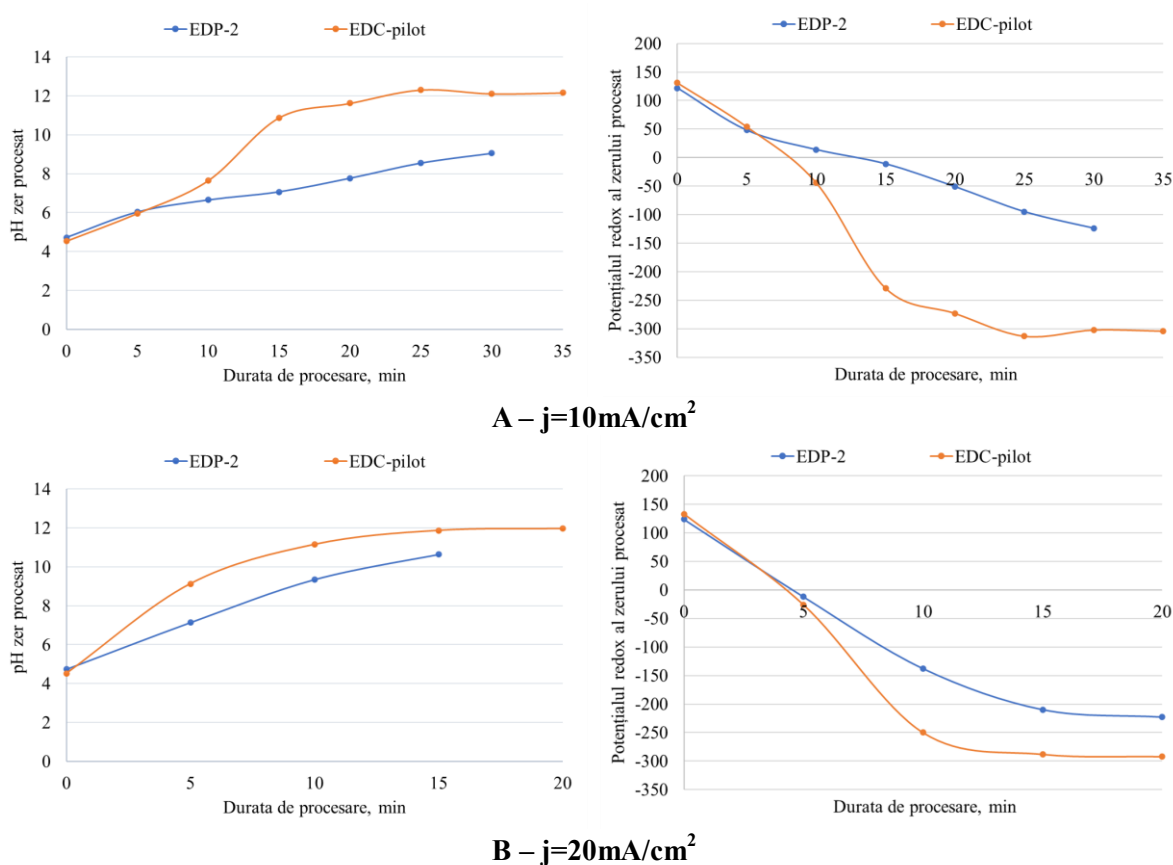


Fig. 3.7. Variația parametrilor fizico-chimici (pH, E, mV) la electroactivarea ZCSP în EDP-2, EDC-pilot, la A – $j=10\text{mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{mA/cm}^2$

Electroactivarea creează condiții favorabile a variației temperaturii, pH-ului și a potențialului redox și duce incontestabil la agregarea proteinelor serice din zer.

Modificarea parametrilor fizico-chimici principali, pH și a potențialului redox, și mai important, relaxarea lor, înregistrată după electroactivare, confirmă starea metastabilă și prezintă interes pentru cercetarea și identificarea factorilor principali, determinativi la tratarea zerului, cu modificarea compușilor principali din zer pe durata relaxării. Relaxarea valorilor pH și a

potențialului redox depinde, în mare măsură, de conținutul solid al fiecărui tip de zer electroactivat, în special de cel proteic și mineral, de electrolizorul utilizat, în special de forma geometrică și regimul de procesare (densitatea curentului electric j , mA/cm²) (Anexa 2, Fig. A2.1-A2.11).

Variația valorilor pH și a potențialului redox, demonstrează influența conținutului solid și a celui proteic la electroactivarea diferitor tipuri de zer în electrolizoare cu diferite forme geometrice și parametri tehnici, provocată de trecerea aquacomplecșilor în hidroxocomplecși, generând un șir de modificări inter- și intramoleculare prin activarea tuturor substanțelor din zer.

3.1.4. Caracterizarea parametrilor biochimici la electroactivarea în regim periodic a diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare

Extragerea proteinelor serice în CPM din zer inițial sau gradul de extragere (Q , %), variază în dependență de conținutul solid al fiecărui tip de zer, de regimul de procesare (diferite densități ale curentului, cantitatea de zer inițial procesat), de variația parametrilor electrici, termici și fizico-chimici, de durata tratării. Însușirea pronunțată din primele minute de procesare, este un indiciu al salinizării intense a fracțiilor proteice, ce duce la formarea compușilor proteici mineralizați.

Variația gradului de extragere (Q , %) a proteinelor serice în concentrate proreice minerale, la electroactivarea ZCÎP, densitatea curentului electric $j=10\text{mA/cm}^2$, în electrolizoarele EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot, indică cele mai mari valori la electroactivarea în EDC-3, constituind circa 78 % atât în faza spumoasă (30 min de tratare), cât și în faza lichidă – conținutul celulei catodului și este considerabil mai înalt comparativ cu restul electrolizatoarelor, ale căror maxime variază între 43% și 64% (Fig. 3.8-3.11).

Extragerea proteinelor serice în CPM la electroactivarea ZCÎP în electrolizoarele EDP-2, EDP-4 la densitatea curentului electric $j=20\text{mA/cm}^2$ nu a crescut semnificativ (pentru EDP-2 circa 49-57%, Fig. 3.8 A, pentru EDP-4 circa 46-61%, Fig. 3.8 B), ce denotă nerentabilitatea măririi densității curentului electric la procesarea ZCÎP în aceste electrolizoare.

Procesarea ZCÎP în EDC-3 are un grad de extragere mai mic al proteinelor serice recuperate în CPM pe toată perioada de tratare (circa 70 %) la 20mA/cm^2 , comparativ cu electroactivarea la 10mA/cm^2 , dar o durată mai mică de tratare (Fig. 3.8 C). Extragerea proteinelor serice în CPM la electroactivarea în EDC-pilot, a ZCÎP este considerabil mai mic atât la $j=10\text{mA/cm}^2$, cât și la $j=20\text{mA/cm}^2$, comparativ cu EDC-3 cu aceeași formă geometrică, ce posibil este influențată de hidroliza proteinelor serice, la aceste regimuri de procesare, ce nu se extrag în CPM, dar rămân în ZD și permite să constatăm, că la o densitate mai mare a curentului electric în aceste condiții de tratare obținem hidrolizate proteice (Fig. 3.8 D) [324].

Electroactivarea ZCÎP în electrolizoarele cu carcasă semicilindrică, permite extragerea mai mare de proteine serice în CPM (EDC-3), comparativ cu cele cu carcasă sub formă de paralelipiped, condiționată de mărirea suprafeței de activare. Modificarea parametrilor tehnici ai electrolizorului EDC-pilot, comparativ cu EDC-3, nu sporește recuperarea proteinelor serice în CPM, însă, prezintă un motiv de a considera formarea hidrolizatelor proteice la aceste regimuri de procesare și un indiciu indirect de micșorare a densității curentului electric la tratarea în acest electrolizor a ZCÎP, ce incontestabil va duce la micșorarea consumului specific de energie pe o unitate de volum (Fig. 3.8 D) [324].

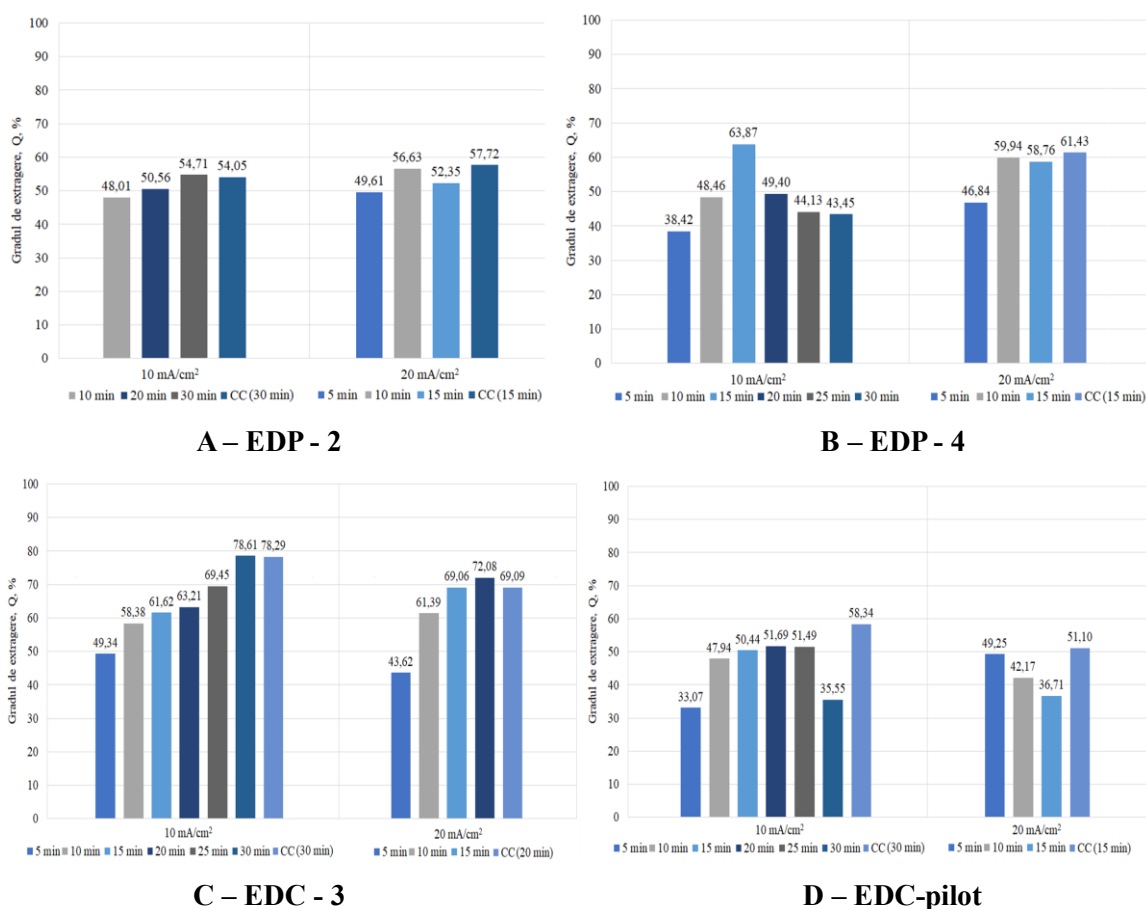


Fig. 3.8. Gradul de extragere (Q, %) a proteinelor serice în CPM la electroactivarea ZCÎP, $j=10-20\text{mA/cm}^2$ în diferite electrolizoare: A – EDP – 2; B – EDP – 4; C – EDC – 3; D – EDC - pilot

Extragerea maximă (Q, %) a proteinelor serice în CPM la electroactivarea ZCMP, în electrolizoarele EDP-2, EDP-4, EDC-3, este obținută la 10mA/cm^2 , comparativ cu 20mA/cm^2 . Electroactivarea în EDC-3 indică valori maxime la procesarea acestui tip de zer la $j=10\text{mA/cm}^2$ spre finele procesului – 30 min de procesare în faza spumoasă (circa 75%) și în faza lichidă (conținutul celulei catodului) – circa 78% (Fig. 3.9 A-C) [325, 326].

Cel mai mare grad de extragere a proteinelor serice la electroactivarea ZCMP în EDC-pilot, are loc din primele 5-10 minute având valori maxime, de circa 75% la $j=20\text{mA/cm}^2$, ce denotă eficiența optimizării parametrilor tehnici a electrolizorului EDC-pilot comparativ cu EDC-3, pentru ambele regimuri de tratare (densitățile curentului electric $j=10\text{-}20\text{mA/cm}^2$) (Fig. 3.9 D) [325, 326].

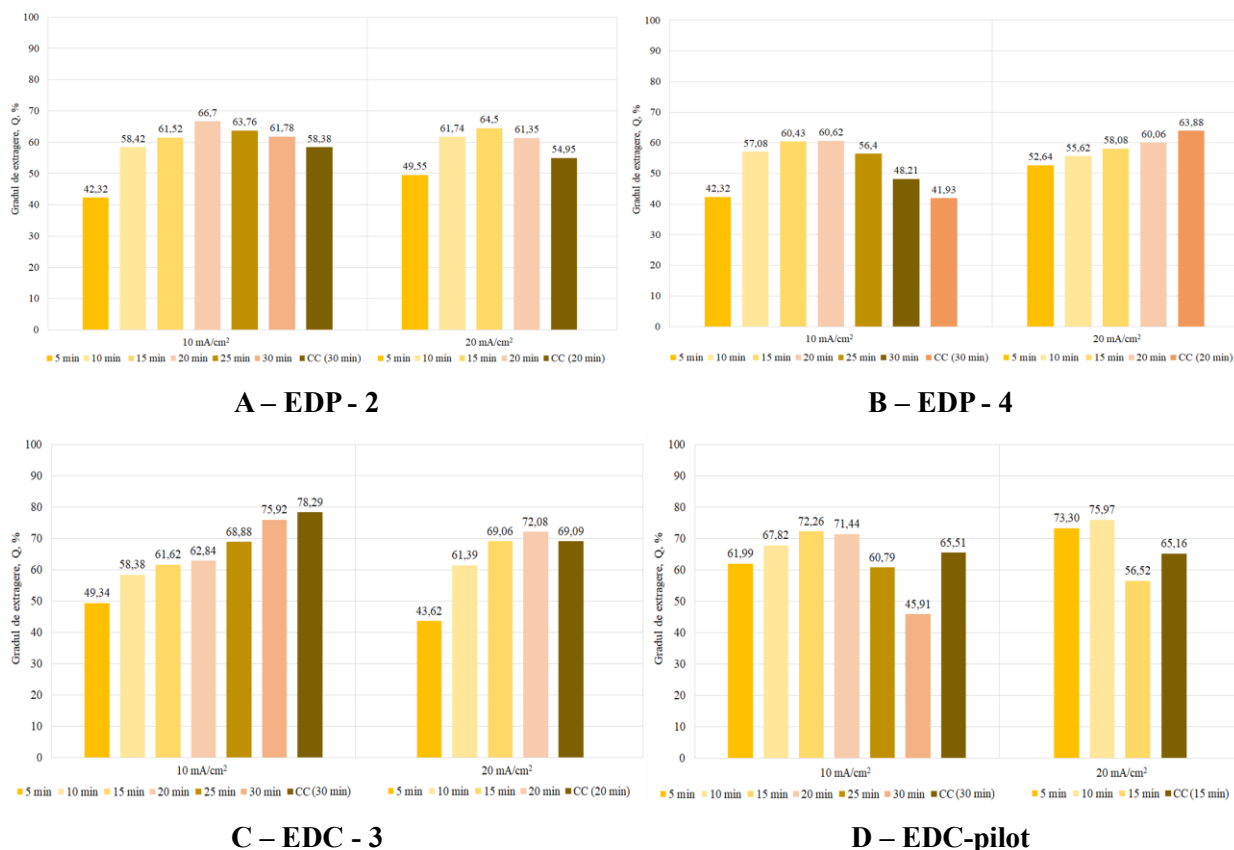


Fig. 3.9. Gradul de extragere (Q , %) a proteinelor serice în CPM la electroactivarea ZCMP, $j=10\text{-}20\text{mA/cm}^2$, în diferite electrolizoare: A – EDP – 2; B – EDP – 4; C – EDC – 3; D – EDC - pilot

Extragerea cantitativă (Q_{CPM} , g), a proteinelor serice în CPM, la electroactivarea ZCMP, la densitățile curentului electric $j=10\text{-}20\text{mA/cm}^2$, în electrolizorul cu diafragmă EDC-3 este aceeași pentru ambele regimuri de procesare, însă de o durată de două ori mai mică (30 min la $j=10\text{mA/cm}^2$ și 15 min la 20mA/cm^2) (Fig. 3.10).

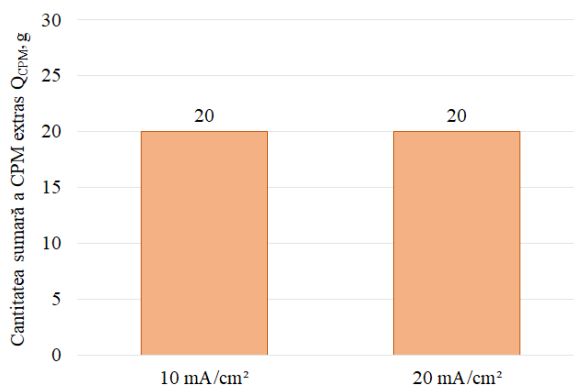


Fig. 3.10. Cantitatea sumară a CPM extras (Q_{CPM} , g) la electroactivarea ZCMP, la $j=10-20\text{mA/cm}^2$, în EDC-3

Variația gradului de extragere a proteinelor serice în CPM la electroactivarea ZCSP la densitățile curentului electric $j=10-20\text{mA/cm}^2$, în electrolizorul EDP-2 este cel mai mic comparativ cu tipurile de zer menționate anterior, datorat conținutului proteic inițial redus (Fig. 3.11 A, C) [327, 328].

Extragerea proteinelor serice din ZCSP la electroactivarea în electrolizorul EDC-pilot la $j=10$ și 20mA/cm^2 , la fel ca și procesarea în EDP-2, indică cele mai mici valori, comparativ cu ZCÎP și ZCMP. Metoda de determinare a conținutului proteic (Warburg), permite determinarea cantitativă a proteinelor prin proprietatea aminoacizilor aromatici (tirozină, triptofan și fenilalanină) de a absorbi lumina ultravioletă la lungimea de undă $\lambda=278\text{ nm}$.

Electrolizorul EDC-pilot oferă cea mai mare suprafață de activare a tuturor substanțelor incluse în conținutul solid al zerului. ZCSP inițial are cel mai mic conținut proteic, incluzând, în mare parte, proteine cu masă moleculară mică [327, 328]. Optimizarea parametrilor tehnici, comparativ cu EDC-3 (micșorarea distanței între electrozi și electrozi și membrană și, respectiv, a raportului V/S mL/cm²), a permis o „desfacere” mai rapidă a proteinelor serice (în special a β -Lg și α -La) la electroactivare în EDC-pilot cu expunerea la suprafața proteinelor a grupelor amino - NH_2 , ce sunt identificate la $\lambda=278\text{ nm}$, în ZD, iar determinarea gradului de extragere a proteinelor serice în CPM, respectiv indică valori mai mici, comparativ cu electroactivarea ZCÎP și ZCMP, ce permite să constatăm formarea hidrolizatelor proteice.

Rezultatul obținut, este util, în contextul, obținerii unor hidrolizate, ce pot fi utilizate în diferite formule alimentare și servește, ca premisă, pentru noi studii în domeniul electroactivării mediilor disperse de proveniență biologică [42].

Procesarea la $j=10\text{mA/cm}^2$, are o durată mai mare de electroactivare și respectiv, suficient timp pentru ”desfacerea” proteinelor serice și modificări structurale, comparativ cu procesarea la $j=20\text{mA/cm}^2$ (Fig. 3.11 A-D).

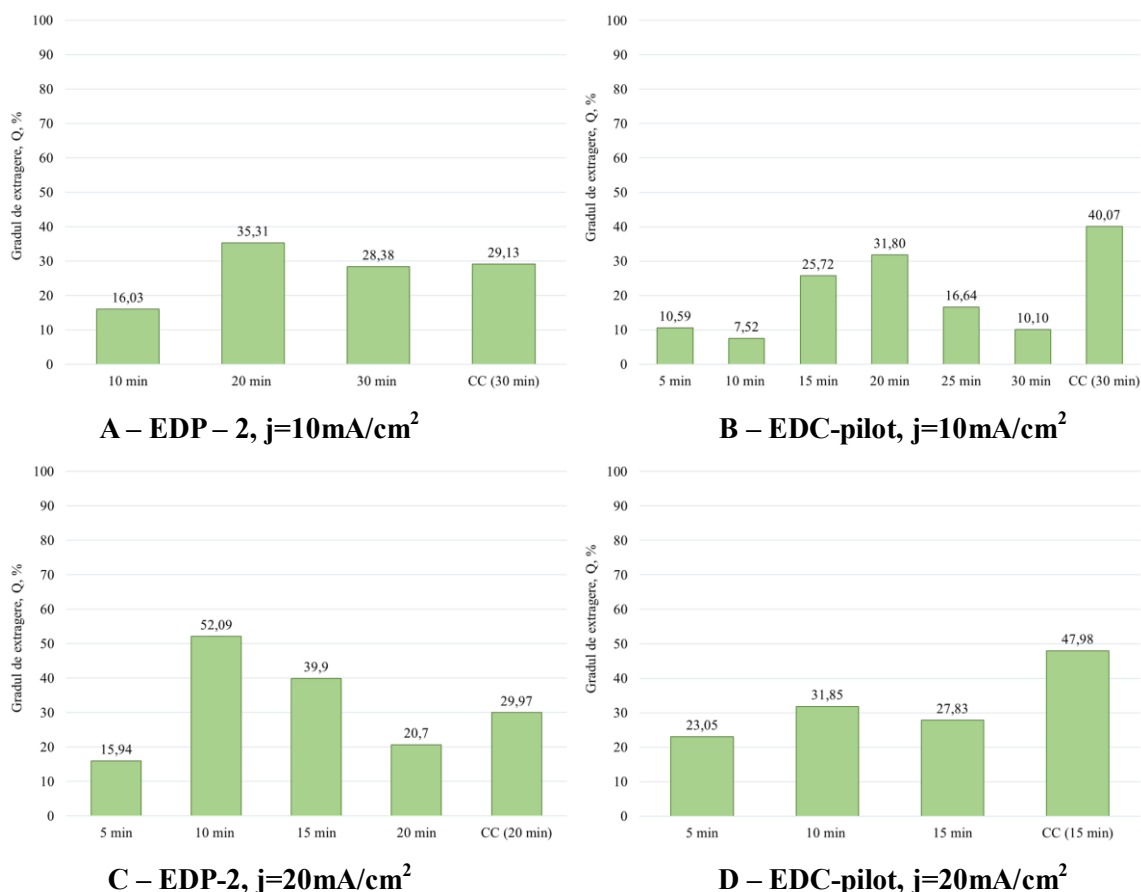


Fig. 3.11. Gradul de extragere (Q, %) a proteinelor serice în CPM la electroactivarea ZCSP, $j=10\text{-}20\text{mA}/\text{cm}^2$, în diferite electrolizoare: A, C – EDP – 2; B – D – EDC - pilot

Extragerea diferită și neomogenă a proteinelor serice în CPM la electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare este condiționată în primul rând de proprietățile fiecărei fracții în parte și de comportamentul lor la activarea electrochimică, de conținutul solid inițial, în special a celui proteic, de parametrii constructivi/geometrici, de regimurile de procesare, de parametrii electrici, termici, fizico-chimici ce denotă abordarea individuală a tipurilor de zer în dependență de conținutul solid inițial, care necesită stipularea condițiilor tehnice și tehnologice de tratare. Un rol important este ajustarea parametrilor tehnici și tehnologici în conformitate cu caracteristicile consumului specific de energie pe o unitate de volum, ce denotă eficiența și rentabilitatea electroactivării diferitor tipuri de zer.

3.2. Electroactivarea în regim continuu

Electroactivarea zerului în regim continuu a fost concepută pentru evidențierea și ajustarea procesării zerului la nivel industrial în baza cercetărilor realizate în regim periodic. Industria lactatelor, la procesarea primară a laptelui produce cantități enorme de zer cu conținut mediu de proteine (zer obținut după fabricarea brânzei de vaci cu conținutul de grăsime 2 și 5%), numit convențional în cercetările noastre ZCMP, motivând procesarea acestui tip de zer în regim

continuu. Procesarea în regim periodic a evidențiat eficiența electrolizoarelor: EDC-3 (cu carcasă semicilindrică) datorită, capacității și eficacității sporite de procesare și EDP-2 (cu carcasă sub formă de paralelipiped), pentru stabilirea influenței formei geometrice la procesarea zerului în regim continuu.

Electroactivarea zerului în regim continuu de refulare în celula catodului s-a cercetat în trei electrolizoare: EDC-3, EDP-2 și EDP-5. Electrolizorul EDP-5 a fost conceput și elaborat cu fisuri. Adaptarea fisurilor are două scopuri: unul tehnic – pentru fixarea membranei eterogene cationice MK-40 și altul tehnologic – mărirea suprafeței de activare, pentru sporirea gradului de extragere a fracțiilor proteice în CPM și, respectiv, reducerea consumului specific de energie pe o unitate de volum. Densitatea curentului electric $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ s-a menținut constantă pe durata procesării.

3.2.1. Caracterizarea parametrilor electrici la electroactivarea în regim continuu

Voltajul la electroactivarea ZCMP, în regim continuu, la $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$, se menține constant pe durata procesării în EDP-2 și EDC-3, iar la procesarea în EDP-5, crește spre finele tratării, ce indică mărirea rezistenței ohmice globale din două motive: tehnologic – secarea mediului procesat de purtători de sarcină, ce posibil, participă intens la formarea CPM; tehnic – îmbibarea fisurilor cu CPM după 40 min de tratare, datorită raportului V/S foarte mic – $0,3\text{ mL}/\text{cm}^2$ (Tabelul 3.7).

Consumul de energie A (W·h) la electroactivarea ZCMP, în regim continuu de tratare la densitatea curentului electric $20\text{mA}/\text{cm}^2$ în diferite electrolizoare la fel este diferit datorită capacității de prelucrare a electrolizorului și configurației geometrice (Tabelul 3.7).

Tabelul 3.7. Voltajul și consumul de energie la electroactivarea a ZCMP în regim continuu de procesare la densitatea curentului electric $20\text{mA}/\text{cm}^2$

Timp de procesare	$j=20\text{mA}/\text{cm}^2$					
	EDP-2		EDC-3		EDP-5	
	U, V	A, W·h	U, V	A, W·h	U, V	A, W·h
5 min	10,00	1,67	14,00	18,67	6,00	0,80
10 min	11,00	3,67	14,00	37,33	6,00	1,60
15 min	11,00	5,50	14,00	56,00	6,00	2,40
20 min	12,00	8,00	14,00	74,67	7,00	3,73
25 min	12,00	10,00	14,00	93,33	8,00	5,33
30 min	12,00	12,00	14,00	112,00	8,00	6,40
35 min	10,00	11,67	14,00	130,67	8,00	7,47
40 min	10,00	13,33	14,00	149,33	12,00	8,53
45 min	10,00	15,00	14,00	168,00	-	-
50 min	10,00	16,67	14,00	186,67	-	-
55 min	10,00	18,33	14,00	205,33	-	-
60 min	10,00	20,00	14,00	224,00	-	-

Consumul specific de energie pe o unitate de volum indică cele mai mari valori la procesarea zerului în EDP-2, datorită configurației geometrice și concentrației ionilor de calciu $v=0,0144$ mol, ce asigură conductibilitatea mediului electroactivat (Fig. 3.12).

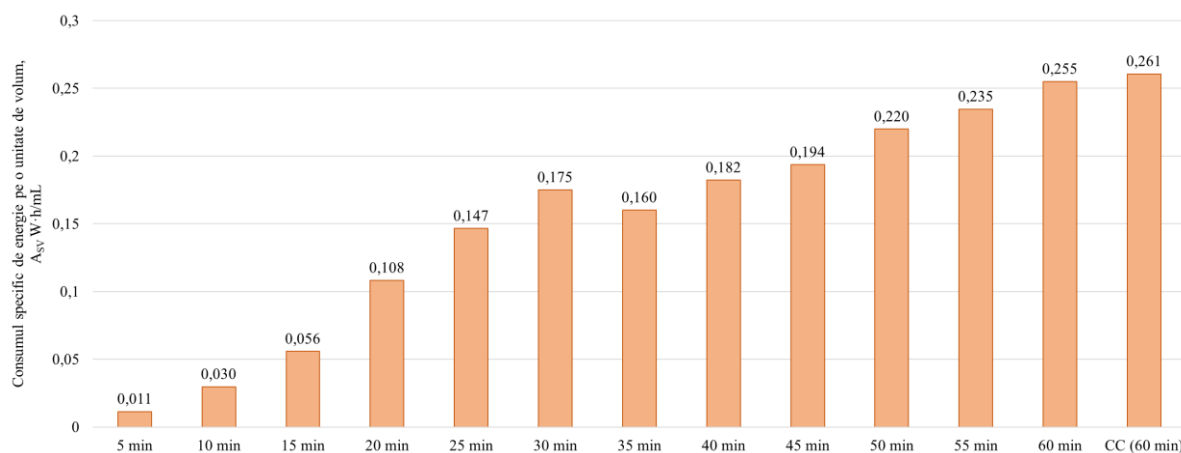


Fig. 3.12. Consumul specific de energie pe o unitate de volum A_{SV} (W·h/mL) la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$

Consumul specific de energie pe o unitate de volum la procesarea în electrolizorul EDC-3 este considerabil mai mic decât la electroactivarea ZCMP în EDP-2, condiționat de capacitatea de tratare mai mare a electrolizorului cu carcasă semicilindrică și a concentrației ionilor de calciu ($v=1,35$ mol) mai mare (Fig. 3.13).

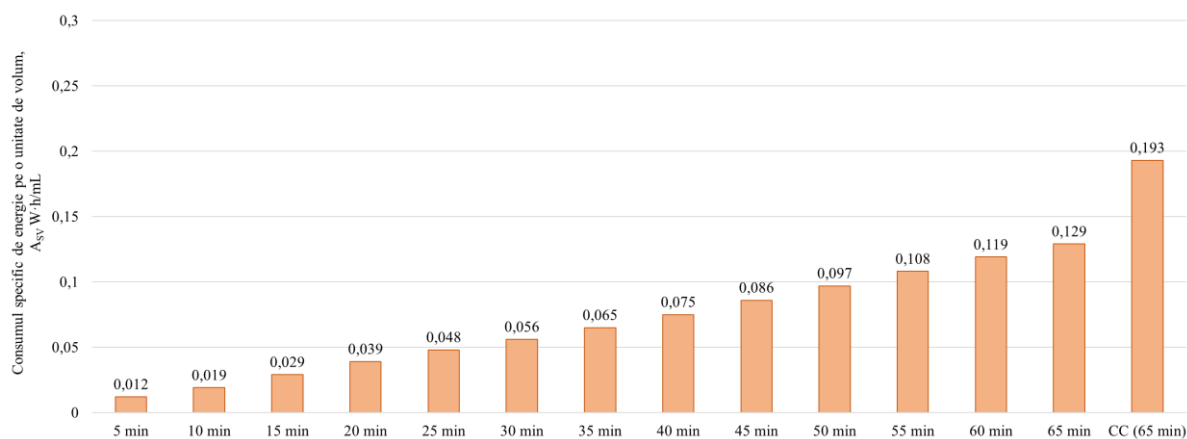


Fig. 3.13. Consumul specific de energie pe o unitate de volum A_{SV} (W·h/mL) la electroactivarea ZCMP în EDC-3, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$

Electroactivarea ZCMP în electrolizorul EDP-5 are cele mai mici valori a consumului specific de energie pe o unitate de volum la durata de procesare 40 min în regim continuu, însă, există impedimente a capacității de prelucrare (dimensiunea fisurilor, configurația geometrică, debitul zerului în CC, concentrația ionilor de calciu în CA) (Fig. 3.14).

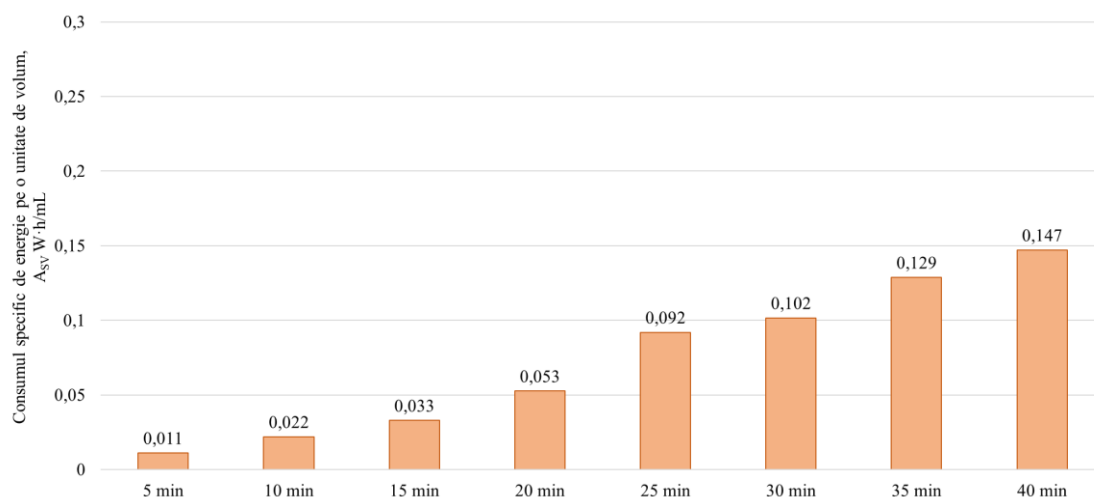


Fig. 3.14. Consumul specific de energie pe o unitate de volum A_{SV} (W·h/mL) la electroactivarea ZCMP în EDP-5, regim continuu, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

Consumul specific de energie sumat la o unitate de volum A_{SV} (W·h/mL) la electroactivarea în regim continuu a ZCMP, în diferite electrolizoare EDP-2, EDC-3 și EDP-5, la densitatea curentului electric $20\text{mA}/\text{cm}^2$, determină energo-eficiența utilizării fisurilor în EDP-5 (Fig. 3.15).

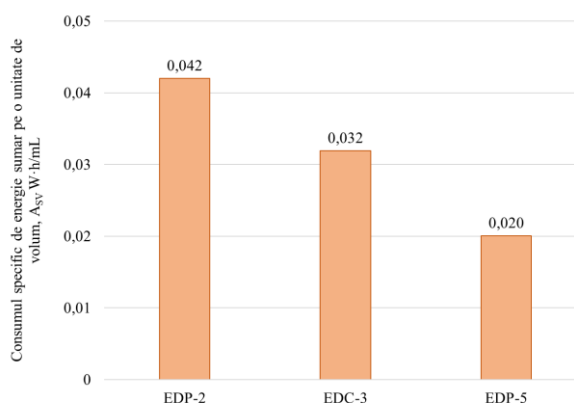


Fig. 3.15. Consumul specific de energie sumat pe o unitate de volum A_{SV} (W·h/mL) la electroactivarea ZCMP, regim continuu, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$, în diferite electrolizoare

Excluderea impedimentelor, depistate la electroactivarea zerului în EDP-5, a generat elaborarea unui electrolizor cu fisuri și configurație semicilindrică cu capacitate de prelucrare similare electrolizorului EDC-3 [238].

3.2.2. Caracterizarea parametrilor termici la electroactivarea zerului în regim continuu

Variația temperaturii $t, ^\circ\text{C}$ la electroactivarea ZCMP, în regim continuu de tratare la densitatea curentului electric $20\text{mA}/\text{cm}^2$ în diferite electrolizoare depinde în mare măsură de consumul specific de energie pe o unitate de volum, rezistența ohmică globală și de debitul zerului pe o unitate de volum inițial, ce duc la încălzirea Joule.

Electroactivarea în EDP-5, unde debitul pe o unitate de volum inițial este cel mai mare (0,4) față de procesarea zerului în electrolizoarele EDP-2 (0,052) și EDC-3 (0,063) se înregistrează o menținere stabilă a temperaturii pe toată durata procesării (Tabelul 3.8).

Tabelul 3.8. Variația temperaturii la electroactivarea ZCMP, în regim continuu de tratare la densitatea curentului electric 20mA/cm² în diferite electrolizoare

Durata de procesare	j=20mA/cm ²					
	EDP-2		EDC-3		EDP-5	
	t _L , °C	t _S , °C	t _L , °C	t _S , °C	t _L , °C	t _S , °C
inițial	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00	14,00
5 min	19,00	16,70	18,50	18,50	18,070	18,07
10 min	24,00	17,50	23,50	18,60	19,10	19,10
15 min	27,00	18,80	27,00	19,90	19,80	19,80
20 min	29,00	20,00	30,00	20,70	19,50	19,50
25 min	32,00	21,60	34,00	21,50	19,70	19,70
30 min	33,00	22,50	33,00	22,60	19,70	19,70
35 min	34,00	23,50	33,50	22,60	19,40	19,40
40 min	34,50	24,50	36,00	23,50	19,60	19,60
45 min	35,50	25,00	37,00	22,80	-	-
50 min	36,00	26,00	39,50	24,20	-	-
55 min	36,50	26,10	42,50	25,20	-	-
60 min	37,00	26,60	42,00	27,70	-	-
65 min	-	-	38,00	23,60	-	-

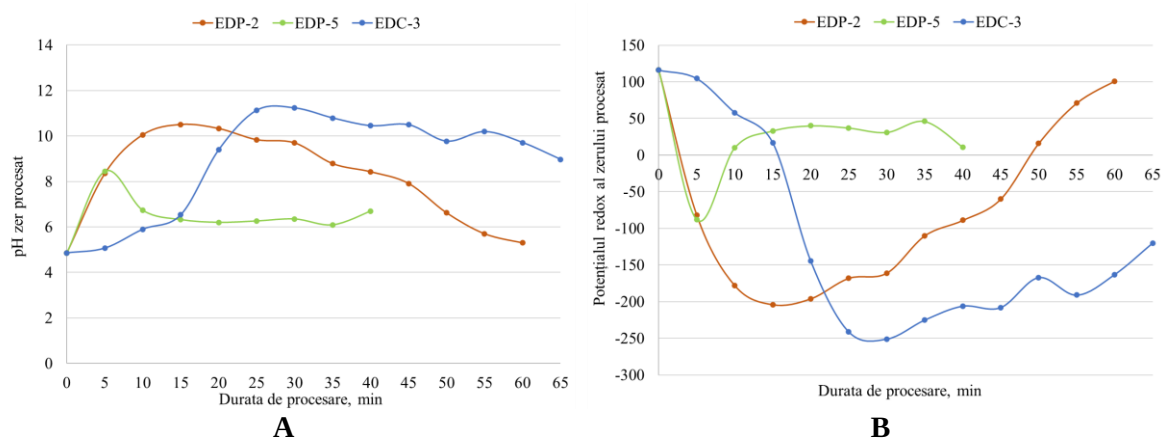
Electroactivarea ZCMP în EDC-3 denotă o creștere mai lentă a temperaturii în faza lichidă, datorită reducerii rezistenței ohmice globale, a capacități de procesare mai mare, comparativ cu EDP-2 (carcasă sub formă de paralelipiped) și exclude denaturarea termică a proteinelor serice extrase în CPM. Din punct de vedere tehnic, elaborarea unui electrolizor cu fisuri și carcasă semicilindrică, este rezonabilă și în contextul menținerii unei temperaturi joase de procesare și excluderii încălzirii Joule.

3.2.3. Caracterizarea parametrilor fizico-chimici la electroactivarea zerului în regim continuu

Variația parametrilor fizico-chimici (pH, și E, mV) la electroactivarea ZCMP, în regim continuu de tratare la densitatea curentului electric 20mA/cm² în diferite electrolizoare este diferită și influențată de mai mulți factori: configurația geometrică și parametrii tehnici a electrolizoarelor, capacitatea de procesare, concentrația ionilor de calciu în CA, debitul zerului și a lichidului secundar.

Electroactivarea în regim continuu de refulare a zerului în electrolizorul EDC-3, ce are cea mai mare capacitate de procesare, denotă trecerea aquacomplexilor în hidroxocomplecși, comparativ cu EDP-2 și EDP-5, unde această trecere practic nu a fost posibilă de identificat (probele au fost colectate la fiecare 5 min), pe motiv, probabil, a trecerii rapide a aquacomplexilor

în hidroxo-complecși (Fig. 3.16 A, B). Parametrii fizico-chimici sunt instabili pe durata procesării, datorită proceselor electro-hidrodinamice neomogene în dependență de configurația electrolizoarelor.



Electroactivarea zerului provoacă starea metastabilă, ce este un sistem neechilibrat și, la interacționarea cu mediul înconjurător, pierde proprietățile anormale pe durata stocării, trecând prin starea pseudo-stabilă până la atingerea echilibrului termodinamic. Relaxarea valorilor pH și a potențialului redox a zerului procesat, pe durata stocării diferă atât în dependență de electrolizoarele utilizate, cât și de regimurile de refulare a zerului și a LA (Fig. A.12-A.14).

Existența proprietăților anormale a zerului electroactivat, sau starea metastabilă, sunt confirmate de variația valorilor pH și a potențialului redox pe durata stocării, ce tind spre un echilibru termodinamic, însoțite de variațiile instabile a trecerii aquacomplecșilor în hidroxo-complecși și invers, la finele cărora aceste calități dispar și se stabilește un echilibru termodinamic.

Variațiile valorilor pH și a potențialului redox în timpul procesării și pe durata stocării a zerului electroactivat în diferite electrolizoare în regim continuu (debit uniform de zer în CC și CA), la $j=20 \text{ mA/cm}^2$, sunt importante la explicarea mecanismelor de formare a compușilor proteici la recuperarea proteinelor serice în CPM.

3.2.4. Caracterizarea parametrilor biochimici la electroactivarea zerului în regim continuu

Electroactivarea ZCMP în regim continuu de refulare a zerului și al lichidului anodic în electrolizoare cu diferite capacități de procesare (EDP-2, EDC-3, EDP-5), a permis extragerea neuniformă a proteinelor serice în CPM. Recuperarea PSZ în CPM are loc simultan cu obținerea ZD, ce include parțial lactuloză, izomerizată din lactoză, lactoză neizomerizată, oligozaharide, minerale (în mare parte potasiu), peptide și aminoacizi.

Recuperarea proteinelor în CPM la electroactivarea ZCMP în EDP-2, în regim continuu de refulare a zerului în celula catodului, la $j=20\text{mA/cm}^2$ este neuniformă (Fig. 3.17). Procesarea cu acest electrolizor, ce are catodul plasat vertical, este influențată atât de flotarea ionică indusă la electroactivare, cât și de forțele arhimedice, ce contribuie la evacuarea compușilor proteico-minerali sub formă de spumă (primele 20 min se înregistrează o extragere stabilă și uniformă, circa - 60-63%). Spre finele procesării se înregistrează o cantitate mai redusă de proteine extrase în CPM (gradul de extragere Q, % este de circa 8% în faza lichidă, care este denumită și conținutul CC), condiționată de: formarea hidrolizatorilor proteice, debitul insuficient la această durată de procesare, capacitatea de prelucrare a electrolizorului. Gestionarea debitului pe durata electroactivării în EDP-2, necesită monitorizare și reglare automatizată în dependență de parametrii fizico-chimici și de gradul de extragere a proteinelor serice în CPM.

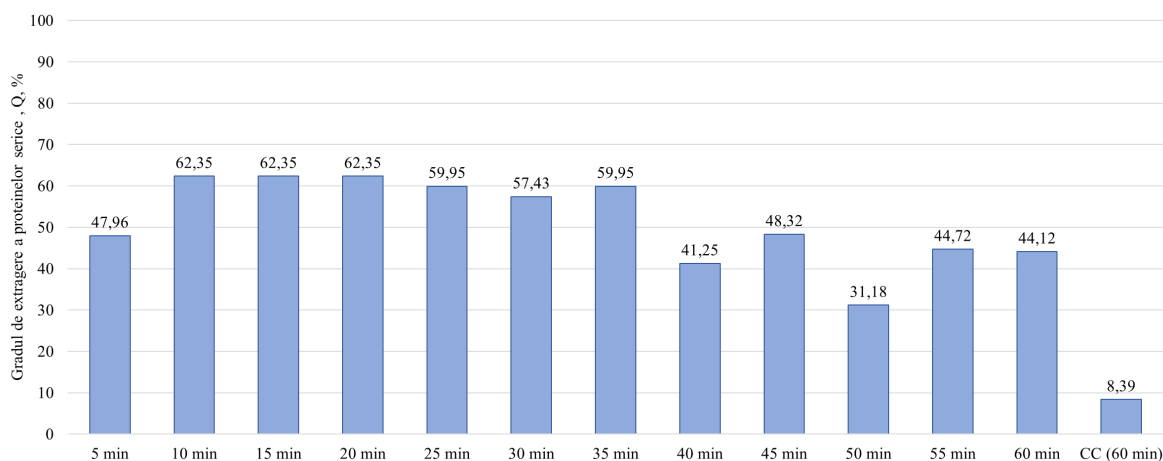


Fig. 3.17. Gradul de extragere Q, % a proteinelor serice (PSZ) în CPM la electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDP-2, la $j=20\text{mA/cm}^2$

Electroactivarea ZCMP în regim continuu de refulare a zerului în CC și a LA în CA a electrolizorului cu carcasă semicilindrică EDC-3, la densitatea curentului electric 20mA/cm^2 , permite obținerea unui grad de extragere a PSZ în CPM de circa 70-74%, la 20 min de procesare. Aceste valori maxime se mențin timp de 40 min de tratare, ulterior fiind înregistrat un grad de extragere Q,%, de asemenea ridicat, în faza lichidă a CC – de 66%.

Parametrii principali care influențează recuperarea maximă la electroactivarea ZCMP în EDC-3 în regim continuu sunt: configurația geometrică – carcasă semicilindrică pe care este instalat catodul, iar anodul și membrana, sunt fixate pe arborele tubular, mărind astfel suprafața de activare și capacitatea de evacuare a CPM sub formă de spumă, datorită flotării ionice și acțiunii forțelor arhimedice (Fig. 3.18).

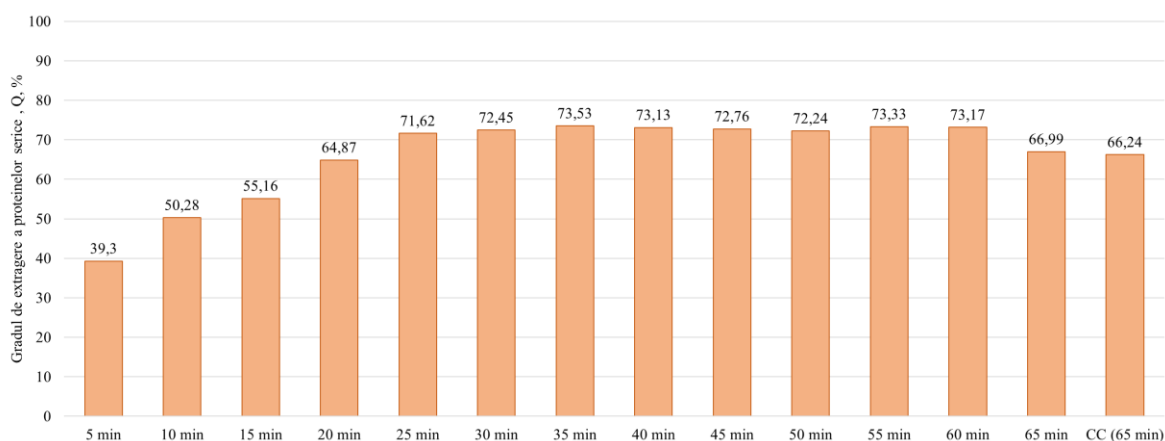


Fig. 3.18. Gradul de extragere Q, % a proteinelor serice în CPM la electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDC-3, la $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

Extragerea PSZ în CPM la electroactivarea ZCMP în EDP-5, ce conține fisuri, denotă o cantitate mai redusă de proteine serice, recuperate în concentrate pe durata procesării, însă în primele 5-10 min, se înregistrează cantitatea maximă de proteine extrase în CPM – 56-60% și o stabilitate a procesului pe toată durata tratării (Fig. 3.19). Recuperarea mai redusă a proteinelor serice în CPM poate fi explicată de construcția și dimensiunile fisurilor, proceselor intense inițiate la electroactivare, ce favorizează hidroliza proteinelor.

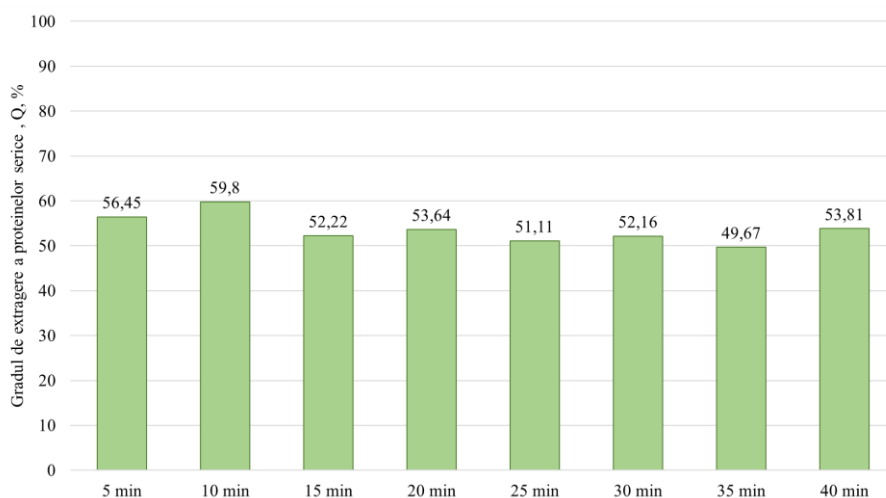


Fig. 3.19. Gradul de extragere Q, % a proteinelor serice în CPM la electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDP-5, la $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

Variația cantității sumare de CPM extrase (Q_{PMC} , g) la electroactivarea ZCMP, în regim continuu de tratare la densitatea curentului electric $20\text{mA}/\text{cm}^2$ în diferite electrolizoare demonstrează rentabilitatea utilizării electrolizorului cu diafragmă EDC-3, ceea ce permite în același timp să obținem o cantitate mai mare de CPM la un consum specific de energie pe o unitate de volum, relativ mai redus (Fig. 3.20).

Procesarea în EDC-3, ce are capacități mai mari, permite obținerea unor rezultate mai performante după gradul de extragere a proteinelor față de instalațiile experimentale de laborator

EDP-2 și EDP-5, însă utilizarea fisurilor similar electrolizorului EDP-5, ar permite eficientizarea procedurii în regim continuu de procesare.

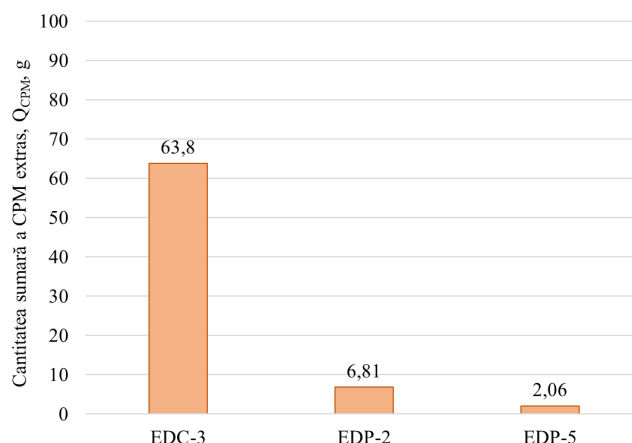


Fig. 3.20. Cantitatea sumară a CPM extras (Q_{CPM} , g) la electroactivarea ZCMP, regim continuu la $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ în diferite electrolizoare

Aceste cercetări vor permite efectuarea unui studiu amplu pentru ajustarea parametrilor geometrici și constructivi a electrolizoarelor la scară industrială.

3.3. Concluzii la capitolul 3

Conform scopului principal al lucrării și obiectivelor specifice stipulate a fost cercetată electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare ce prevede elaborarea procedurii non-rezidual, ecologic, de fracționare a PSZ la recuperarea în CPM, în regim periodic și continuu de refulare a zerului și a lichidului anodic cu determinarea influenței tuturor parametrilor constructivi/geometrici, electricsi, termici, fizico-chimici și biochimici.

În conformitate cu rezultatele obținute s-a constatat:

- Consumul specific de energie pe o unitate de volum, A_{SV} , $\text{W}\cdot\text{h}/\text{mL}$ la electroactivarea zerului la diferite regimuri de procesare, depinde de volumul procesat, conținutul solid și proteic al fiecărui tip de zer, capacitatea de procesare a electrolizoarelor și este atribuit la obținerea a două produse simultan: concentrat proteico-mineral cu diferit conținut de proteine serice și zer deproteinizat, ce conține lactuloză izomerizată;
- Consumul specific de energie sumară pe o unitate de volum la electroactivarea zerului în regim periodic denotă eficacitatea energetică a electrolizorului cu carcasă semicilindrică EDC-3. Electroactivarea în regim continuu a ZCMP, în diferite electrolizoare EDP-5, EDC-3 și EDP-2, determină energo-eficiența utilizării fisurilor similare EDP-5;
- Temperatura în faza lichidă ($t_L, ^\circ\text{C}$) și spumoasă ($t_S, ^\circ\text{C}$) la electroactivarea diferitor tipuri de zer cu diferite electrolizoare și parametri constructivi/geometrici la diferite regimuri de

procesare nu depășește valorile denaturării termice a proteinelor serice la extragerea lor în CPM;

- Parametrii fizico-chimici (variația valorilor pH și a potențialului redox) demonstrează influența conținutului solid și a celui proteic la electroactivarea diferitor tipuri de zer în electrolizoare cu diferite forme geometrice și parametri tehnici, generează trecerea aquacomplecșilor în hidroxocomplecși, provocată de multiple modificări inter- și intramoleculare prin activarea tuturor substanțelor din conținutul solid, în special a celui proteic. Variațiile valorilor pH și a potențialului redox pe durata stocării a zerului electroactivat în diferite electrolizoare și regimuri de refulare (periodic, continuu) sunt importante la explicarea mecanismelor de formare a compușilor proteici și recuperarea proteinelor serice în CPM;
- Gradul maxim de extragere (Q, %) a proteinelor serice în CPM a fost înregistrat la electroactivarea ZCÎP (78,61% – faza spumoasă și 78,29 – faza lichidă) și ZCMP (75,92% – faza spumoasă și 78,29% – faza lichidă) la densitatea curentului electric $j=10\text{mA/cm}^2$, în electrolizorul cu carcasă semicilindrică EDC-3 în regim periodic de refulare a zerului, și circa 70-74% la electroactivarea în regim continuu de refulare a ZCMP la $j=20\text{mA/cm}^2$;
- Extragerea diferită și neomogenă a proteinelor serice în CPM la electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare este condiționată în primul rând de proprietățile fiecărei fracții în parte și de comportamentul lor la activarea electrochimică, denotă abordarea procesării individuale a tipurilor de zer în dependență de conținutul solid inițial, care necesită stipularea condițiilor tehnice și tehnologice de tratare în conformitate cu caracteristicile consumului specific de energie pe o unitate de volum, ce denotă eficiența și rentabilitatea electroactivării;
- Electroactivarea zerului în regim continuu de refulare a permis evidențierea parametrilor principali pentru elaborarea unui electrolizor cu parametri tehnici și constructivi optimizați și anumite cerințe tehnologice. Excluderea impedimentelor, depistate la electroactivarea zerului în EDP-5, a generat elaborarea unui electrolizor cu fisuri și configurație semicilindrică cu capacitate de prelucrare similare EDC-3.

4. ELECTROFRAȚIONAREA PROTEINELOR SERICE A ZERULUI ȘI ASPECTELE DE FORMARE A COMPLECȘILOR PROTEICI

4.1. Fraționarea proteinelor serice la electroactivare

Procesarea diferitor tipuri de zer în electrolizoare cu diferite configurații geometrice și parametri tehnici s-a efectuat cu scopul eficientizării fracționării proteinelor serice în procesul recuperării concentratelor proteice-minerale (CPM).

Proprietățile proteinelor serice, relatate în capitolul 1, și mecanismele de agregare sau desfășurare a fracțiilor proteice la anumite acțiuni fizico-chimice, explică comprehensibil formarea compușilor proteici la electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare, extrase la anumite durate de procesare.

Procesarea zerului în celula catodului a electrolizoarelor trece prin multiple reacții inter- și intramoleculare la acțiunea curentului electric prin activarea tuturor substanțelor din conținutul solid, în special, a celui proteic.

Cercetarea electroforetică a fracțiilor proteice s-a efectuat cu SDS-PAGE 15% a proteinelor solubile (Q_s , %), preventiv, extrase cu soluția tampon 0,05 M Tris-HCl 0,5 M NaCl, 0,5 mM EDTA, pH 8,0 (în continuare soluția tampon pH 8,0) (Fig. A3.1-A3.6).

Electroactivarea zerului, în electrolizoarele cercetate, la diferite regimuri de procesare (periodic și continuu, $j=10$ și 20mA/cm^2) a permis identificarea mai multor fracții proteice, ce au fost separate în patru grupe: proteine cu masă moleculară mare (HWP), în care au fost identificate 2-5 fracții cu variații ale masei moleculare (MM) 54-249 kDa, ce includ albumina serică bovină (BSA) cu MM 66 kDa, lactoperoxidaza (LP) cu MM 78 kDa și lactoferină (LF) cu MM 80 kDa, precum și complexe proteice cu MM mare de circa 200-249 kDa; caseinele (CSN), în care au fost identificate 2-3 fracții- α -CSN, β CSN și κ -CSN cu MM respectivă de 37, 33 și 46 kDa; β -lactoglobulina (β -Lg), cu MM 18,2; α -lactalbumina (α -La) cu MM 14,2 kDa.

Conținutul fracțiilor proteice în diferite tipuri de zer inițial, extrase cu soluția tampon pH 8,0, este prezentat în Fig. 4.1 și 4.2. Analiza electroforegramei conținutului proteic al diferitor tipuri de zer inițial a permis identificarea în conținutul proteic al ZCSP, o cantitate sporită de β -Lg – 44,98% și α -La – 41,59% ceea ce este, practic, cu 10 – 20 % mai mult decât în ZCÎP, unde conținutul de β -Lg constituie 32,3% și α -La – 24,66%, și în ZCMP, în care conținutul de β -Lg este de 32,66%, iar a α -La de 33,04%. Conținutul HWP în zerul inițial variază între 3,4 – 24,2%, fiind mai mare în ZCÎP – 24,17%, (caracterizat de o compoziție a fracțiilor proteice mai echilibrată), comparativ cu ZCMP – 12,09% și a ZCSP, cu un conținut de HWP de 3,38%. Conținutul CSN în zerul inițial variază între 10 – 22,2%, cea mai mare cantitate este identificată în ZCMP cu 22,2% și în ZCÎP cu 18,86 %, iar în ZCSP această fracție proteică constituie 10,05% (Fig. 4.1, 4.2).

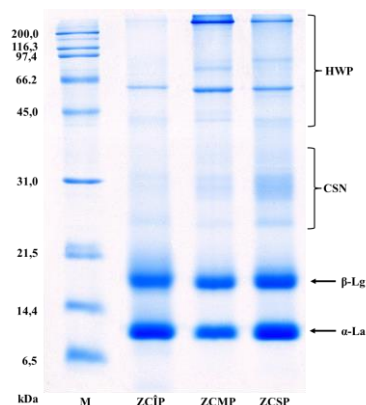


Fig. 4.1. SDS-PAGE 15% a proteinelor zerului inițial extrase cu soluția tampon, pH 8,0

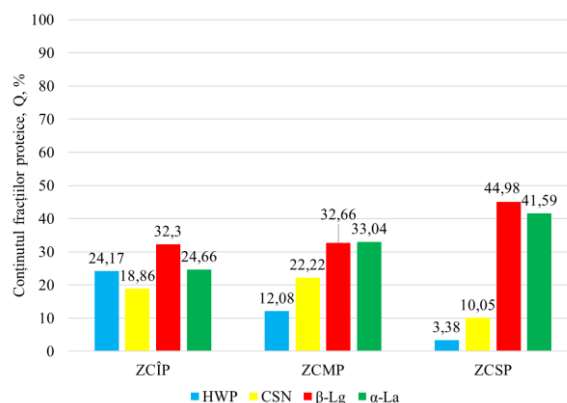


Fig. 4.2. Conținutul fracțiilor principale HWP, CSN, β -Lg and α -La al zerului inițial: ZCÎP, ZCMP, ZCSP

Conținutul proteic neomogen în diferite tipuri de zer inițial, influențează recuperarea proteinelor serice în CPM la diferite regimuri de procesare.

4.1.1. Electrofracționarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în regim periodic

Electroactivarea ZCÎP, ZCMP și ZCSP în electrolizoare cu diferite configurații geometrice și parametri tehnici în regim periodic de refulare a zerului și lichidului anodic, s-a efectuat cu scopul eficientizării fracționării proteinelor serice în procesul recuperării concentratelor proteice-minerale (CPM).

4.1.1.1. Fracționarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în electrolizorul EDP-2

Electrolizorul cu diafragmă EDP-2 cu configurația geometrică sub formă de paralelipiped, distanță asimetrică între electrozi și membrană, raportul V/S – 1,4 mL/cm², regim periodic de refulare a zerului și LA, a permis identificarea particularităților extragerii fracțiilor proteice în CPM a diferitor tipuri de zer.

Analiza electroforetică cu SDS-PAGE 15% a proteinelor solubile în condițiile menționate, a demonstrat o extragere neuniformă a fracțiilor proteice majore (HWP, CSN, β -Lg, α -La) la electroactivarea ZCÎP, $j=10\text{mA/cm}^2$, condiționată atât de conținutul proteic al zerului inițial și de cel solid total, cât și de procesele electro-hidrodinamice și electro-biochimice, inclusiv flotarea ionică. Astfel, compușii proteici cu masă moleculară mare (HWP) constituie circa 23-34% pe durata procesării. În această fracție proteică (HWP) au fost identificate proteine cu mase moleculare de 232-235 kDa, pentru care, respectiv, gradul de extracție pe durata procesării este de asemenea diferit. Cota parte a BSA (care tot sunt atribuite la HWP) în CPM este de 5-6%, pe durata a 10-20 min de procesare. Cazeinele, la fel, se extrag în cantitate sporită (16-22%), cel mai

probabil, datorită conținutului lor înalt în zerul inițial. Însă, cele mai mari valori în CPM, au fost înregistrate pentru β -Lg (circa 47 %), din primele minute de procesare. De menționat, β -Lg este fracția majoră din proteinele serice în laptele bovinelor (12%) și la fabricarea produselor lactate primare, cca 55-60% trece practic totalmente în zer, ceea ce explică procentul mare al acestei proteine în CPM. Electroactivarea acestui tip de zer permite extragerea uniformă a fracției α -La pe durata procesării (Fig. 4.3, 4.4). Variația cantitativă Q_p , mg/gCPM a recuperării fracțiilor proteice în CPM, denotă reducerea semnificativă a cantității de β -Lg recuperată în CPM pe durata procesării (20-30 min). Conținutul HWP, CSN și α -La, de asemenea descrește pe durata electroactivării (Fig. A4.1 A).

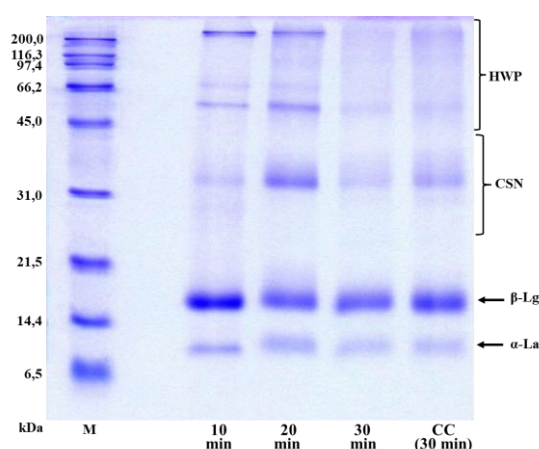


Fig. 4.3. SDS-PAGE 15% a CPM obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$

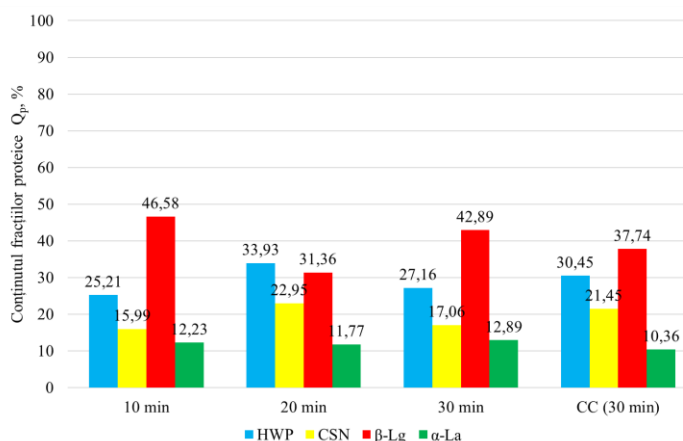


Fig. 4.4. Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM obținute la electroactivarea ZCÎP în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase din CPM cu soluția tampon pH 8,0, a ZCÎP electroactivat în EDP-2, regim periodic și $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ la fiecare 10 minute de tratare a permis înregistrarea extragerii sporite a fracțiilor

proteice în CPM, în special, a β -Lg – circa 54% la 10 minute de tratare, ce descrește pe durata procesării.

Conținutul HWP este mai mic, decât cel la prelucrarea ZCÎP, la $j=10 \text{ mA/cm}^2$, atingând circa 18% la 10 min de tratare. Se înregistrează extragerea compușilor proteici cu o greutate moleculară de până la 260 kDa, însă, consumul de energie este, de fapt, de două ori mai mare, decât la prelucrarea acestui tip de zer la densitatea curentului $j=10 \text{ mA/cm}^2$ și are loc formarea intensivă a compușilor proteici cu o greutate moleculară mare, ce nu permite extragerea lor cu soluția tampon menționată și analiza electroforetică cu SDS-PAGE 15%. Însă, este vădită electrofracționarea proteinelor serice extrase în CPM: conținutul β -Lg și cel al HWP descrește pe durata procesării, iar conținutul α -La și cel al CSN crește, permițând, astfel îmbogățirea CPM cu anumite fracții proteice. CSN se extrag în cantitate mai sporită în CPM, la un regim de $j=20 \text{ mA/cm}^2$ – circa 29% la 20 min de tratare (Fig. 4.5, 4.6). Variația cantitativă Q_p , mg/gCPM a recuperării fracțiilor proteice în CPM, menține caracterul extragerii procentuale a tuturor fracțiilor proteice cercetate (Fig. A4.1 A).

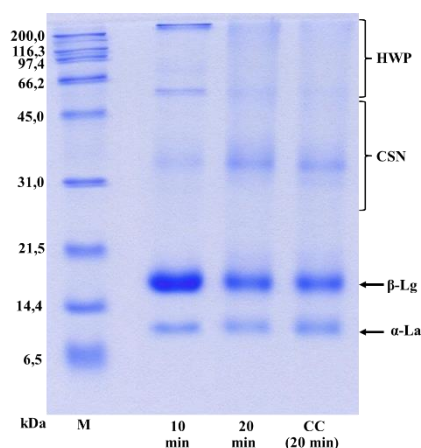


Fig. 4.5. SDS-PAGE 15% a CPM obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDP-2, regim periodic, $j=20 \text{ mA/cm}^2$

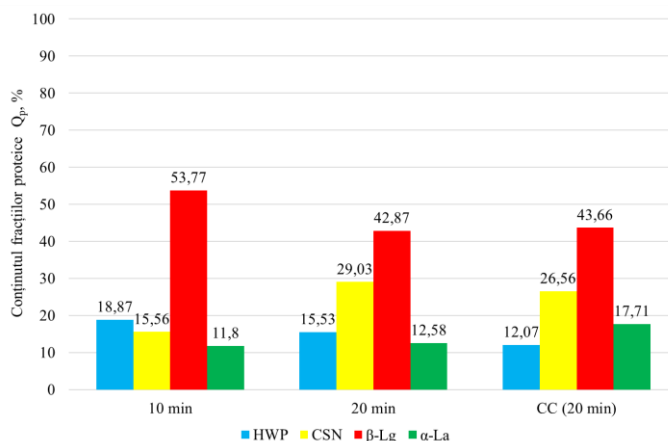


Fig. 4.6. Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDP-2, regim periodic, $j=20 \text{ mA/cm}^2$

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p ,%) extrase din CPM cu soluția tampon pH 8,0, a ZCMP, electroactivat în EDP-2, regim periodic și $j=10\text{mA/cm}^2$, colectate la fiecare 10 minute de tratare a înregistrat extragerea sporită a fracțiilor proteice în CPM. În particular, a fost evidențiată o cantitate sporită de β -Lg (circa 70%) din primele minute de procesare, care descrește spre finele procesului, spre deosebire de α -La, cantitatea căreia crește de la 11,85% până la 20,96% spre finele procesării - 30 min. În CC, cantitatea de α -La în CPM este mai mare și constituie – 35,02%. Prezența fracțiilor proteice HWP și CSN este mult mai scăzută decât în cazul concentratelor obținute la prelucrarea ZCÎP în condiții similare, ce se explică cel mai probabil, prin conținutul proteic inițial diferit.

Conținutul HWP variază între 6-16% la 20 de minute de tratare, inclusiv și compușii proteici cu o greutate moleculară de 232-235 kDa. Se înregistrează recuperarea BSA în CPM de aproximativ 4-5%. Extragerea CSN crește în timpul procesării și constituie 10-20% (Fig. 4.7, 4.8).

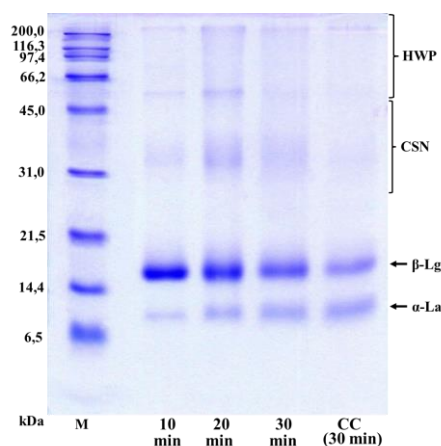


Fig. 4.7. SDS-PAGE 15% a CPM obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$

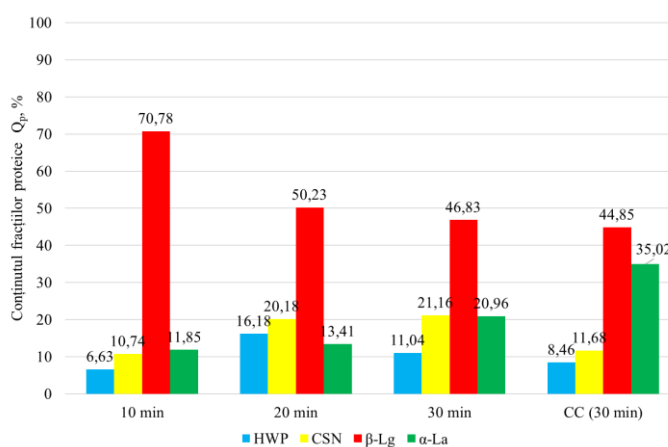


Fig. 4.8. Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$

Electroactivarea ZCMP deja permite fracționarea vădită a proteinelor zerului majore - descreșterea β -Lg și acumularea α -La spre finele procesării. Variația cantitativă Q_p , mg/gCPM a recuperării fracțiilor proteice în CPM, menține dinamica variației conținutului procentual a fracțiilor cercetate (Fig. A4.1 B).

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase din CPM cu soluția tampon pH 8,0, a ZCMP, electroactivat în EDP-2, regim periodic și $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ la fiecare 10 minute de tratare a permis înregistrarea extragerii sporite a fracțiilor proteice în CPM și anume: conținutul β -Lg constituie 57-60%, care diferă de prelucrarea la $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ în aceleași condiții, unde conținutul de β -Lg în CPM este de circa 70%. HWP extrase în CPM conține compuși proteici cu masa moleculară foarte înaltă - 128, 205, 244, 250 kDa, dar posibil, că CPM conține fracții proteice cu o masa moleculară și mai mare, care nu au fost posibil de cercetat cu acest tip de gel SDS-PAGE 15%. Conținutul CSN descrește pe durata procesării, iar cel al α -La vădit crește de la 5 la 30%, ce confirmă efectul electrofracționării proteinelor serice extrase în CPM (Fig. 4.9, 4.10).

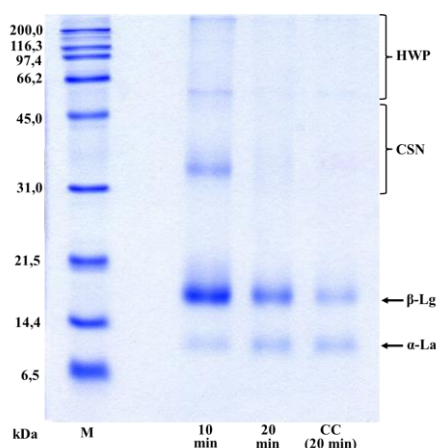


Fig. 4.9. SDS-PAGE 15% a CPM obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

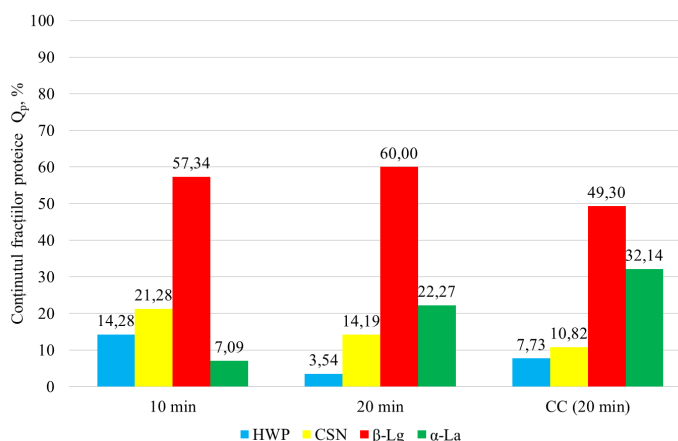


Fig. 4.10. Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

Variația cantitativă Q_p , mg/gCPM a recuperării fracțiilor proteice în CPM, diferă de variația procentuală, dar redă mai vădit caracterul fracționării diferențiate a β -Lg, ce descrește, și a α -La, ce crește pe durata electroactivării (Fig. A 4.1 B).

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase din CPM cu soluția tampon pH 8,0, a ZCSP electroactivat în EDP-2, regim periodic și $j=10\text{mA/cm}^2$ la fiecare 10 minute de tratare a înregistrat valori sporite a fracțiilor proteice extrase în CPM. Extragerea maximă a fracției majore a zerului β -Lg a fost înregistrată din primele 10 minute de procesare (circa 50%), care ulterior descrește pe durata procesării. Extragerea α -La în CPM este maximă (circa 50%) la regimul dat spre finele electroactivării (30 min). CSN se extrag maximal (circa 27%) la fel spre finele tratării. Fracțiile HWP migrează în CPM nesemnificativ pe toată durata procesării (8% în primele 10 min de tratare și 2% spre finele tratării) (Fig. 4.11, 4.12).

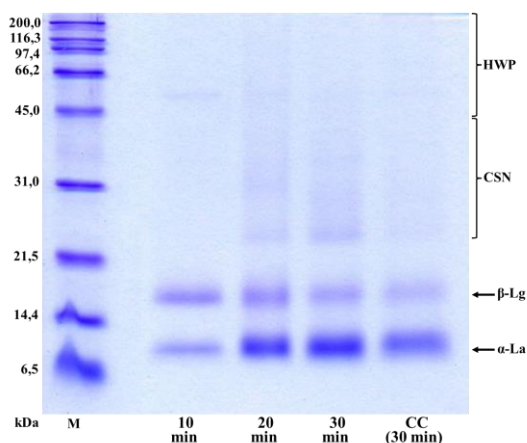


Fig. 4.11. SDS-PAGE 15% a CPM obținute la electroactivarea ZCSP, în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$

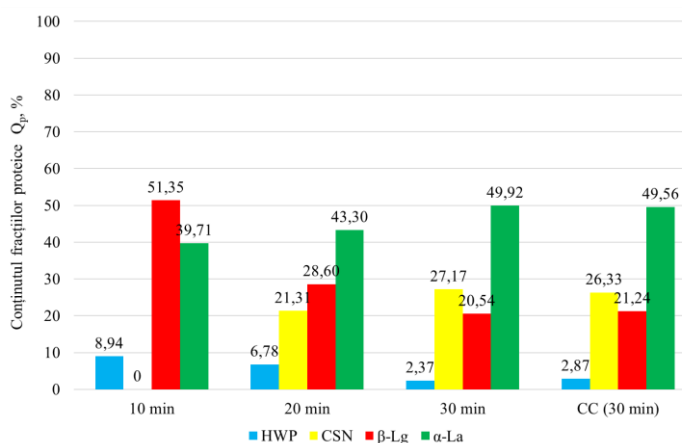


Fig. 4.12. Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCSP în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$

Variația cantitativă Q_p , mg/gCPM a recuperării fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCSP în EDP-2, $j=10\text{mA/cm}^2$, menține caracterul fracționării proteinelor serice majore (Fig. A4.1 C).

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase din CPM cu soluția tampon pH 8,0, a ZCSP, electroactivat în EDP-2, regim periodic și $j=20\text{mA/cm}^2$ la fiecare 5 minute de tratare a evidențiat o extragere sporită a fracțiilor proteice în CPM.

Cantitatea maximă de β -Lg (66%) extrasă în CPM este înregistrată din primele 5 minute de tratare și are cea mai mare valoare în condițiile similare de prelucrare, comparativ cu ZCÎP și ZCMP. Pe durata procesării conținutul acestei fracții proteice descrește. Frația α -La, are un caracter ascendent de extragere în CPM pe durata procesării, și atinge valoarea de circa 70% după 20 de minute de prelucrare.

La regimul de procesare de $j=20\text{mA/cm}^2$ nu se înregistrează extragerea HWP în CPM, posibil datorită formării rapide a unor compuși proteici moleculari cu masa moleculară mare, imposibil de detectat cu acest tip de gel. CSN se conțin în cantități nesemnificative (circa 5-8%) după 10-20 min de tratare. CSN nu se extrag în primele 5 min și în proba colectată din faza lichidă CC (Fig. 4.13, 4.14).

Variația cantitativă Q_p , mg/gCPM a recuperării fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCSP în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$, relevă extragerea mai mare a α -La, comparativ cu celelalte fracții proteice (Fig. A 4.1 C).

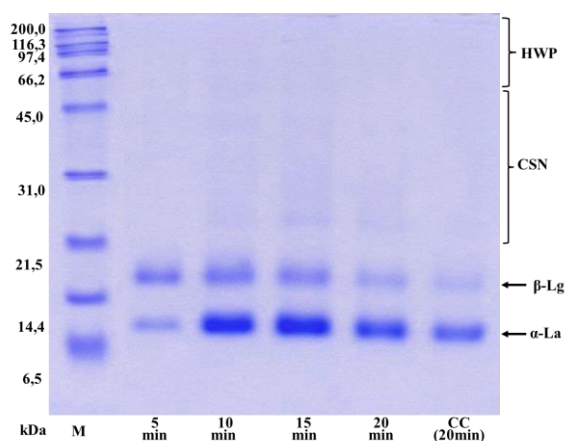


Fig. 4.13. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCSP, în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$

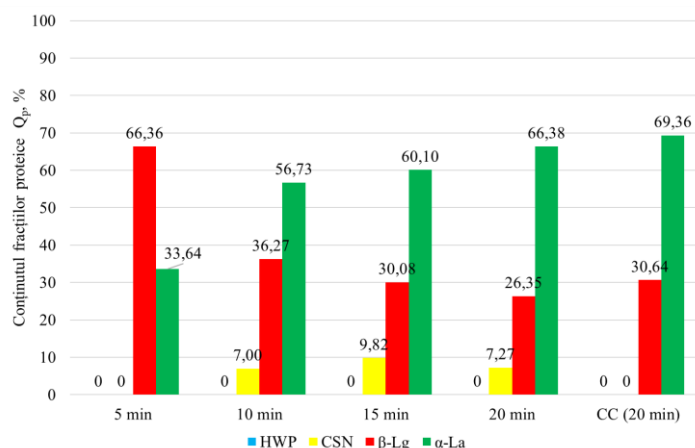


Fig. 4.14. Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCSP în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$

Recuperarea cantitativă a fracțiilor proteice, Q_p , mg/gCPM în CPM la electroactivarea diferitor tipuri de zer în EDP-2, regim periodic, $j=10$ și 20mA/cm^2 , menține aceeași dinamică a electrofracționării proteinelor majore din zer (β -Lg, α -La). Extragerea α -La în CPM la electroactivarea ZCSP diferă de extragerea β -Lg în CPM [329].

Recuperarea maximală a α -La în CPM (circa 70%) la finele procesării (după 20 min de tratare) are două explicații: prima – afinitatea înaltă față de ioni de Ca^{2+} și alți cationi bivalenți a α -La, facilitează obținerea CPM îmbogățite cu calciu; a doua - α -La este o proteină reglatoare a complexului enzimatic *lactose syntase*, iar concentrația lactozei în lapte este direct legată de conținutul α -La. Prezența α -La în complexul enzimatic *lactose syntase*, ipotetic, explică extragerea acestei proteine în CPM spre finele procesării în momentul izomerizării maxime a lactozei în lactuloză după mecanismul regruparea Amadori și crearea condițiilor favorabile de captare a α -La în CPM [48, 330].

Pentru a susține această presupunere, prin metoda polarimetrică, ce permite determinarea compoziției anomerice a lactozei [331], s-a stabilit, că unghiului de polarizare - α° , descrește pe durata electroactivării, ceea ce indică despre izomerizarea lactozei în lactuloză, care atinge valori negative spre finele procesării (Fig. 4.15, A, B).

Este cunoscut faptul, ca pentru lactoză α° are valori pozitive, iar pentru lactuloză α° are valori negative. Analiza polarimetrică a ZD după electroactivare, indică valori negative a unghiului de polarizare α° spre finele procesării. De exemplu, unghiul de polarizare α° pentru ZCSP, la electroactivarea în EDP-2, regim periodic, la $j=10\text{mA/cm}^2$ este de $(-0,08)$ la 30 min de tratare și $(-0,1)$ pentru conținutul CC, în timp ce valoarea α° a zerului inițial este $(4,3)$. Iar unghiul de polarizare α° pentru același tip de zer la $j=20\text{mA/cm}^2$ este de $(-1,0)$ la 20 min de tratare și $(-1,4)$ pentru conținutul CC (Fig. 4.15, a, b) [48, 330].

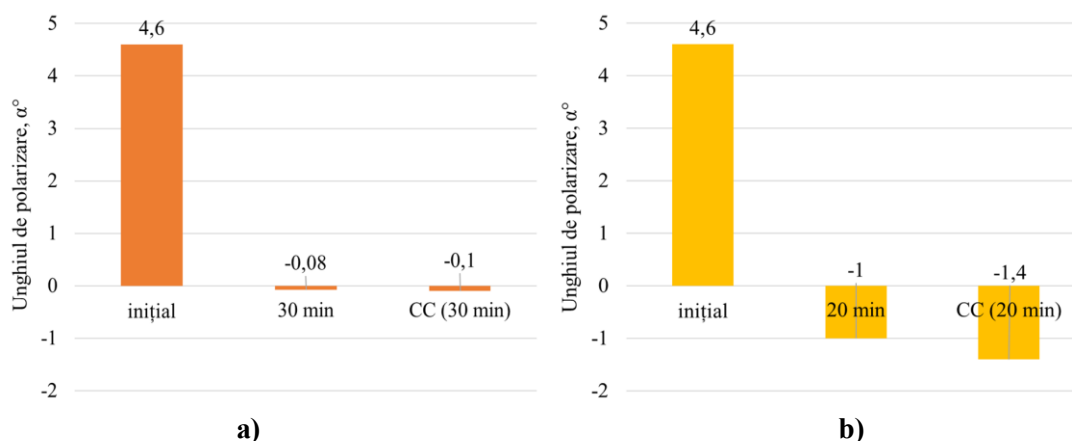


Fig. 4.15. Unghiul de polarizare α° după electroactivarea ZCSP, în EDP-2, a) – $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ (3h 12 min relaxare); b) – $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ (7h 9 min relaxare)

Electroactivarea ZCSP, în electrolizorul cu diafragmă EDP-2, în regim periodic, la densitatea curentului 10 și $20\text{mA}/\text{cm}^2$, demonstrează în mod evident diferite grade de extragere a fracțiilor proteice din zer în CPM, ce depinde nu numai de regimurile de procesare, de consumul specific de energie pe o unitate de volum, de durata prelucrării și de variațiile pH-ului și a valorilor potențialului redox (E , mV), dar și de tipul zerului procesat, care la rândul său, depinde de tratarea primară a laptelui.

Electroactivarea permite obținerea CPM cu conținut proteic predeterminat, îmbogățirea lor cu anumite fracții, la diferite regimuri de procesare și izomerizarea simultană a lactozei în lactuloză.

4.1.1.2. Fracționarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în electrolizorul EDP-4

Extragerea proteinelor serice în CPM la electroactivarea în electrolizorul cu diafragmă EDP-4 și carcasă sub formă de paralelipiped, menține caracterul de electrofracționare similar procesării în EDP-2.

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase din CPM cu soluția tampon pH 8,0, a ZCMP, electroactivat în EDP-4, regim periodic și $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ la fiecare 5 minute are un caracter neuniform de extragere a tuturor fracțiilor proteice cercetate, datorită proceselor electrohidrodinamice, ce au loc în acest electrolizor, cu carcasă dielectrică sub formă de paralelipiped, un volum mai mare de zer procesat, dar un raport $V/S=1,0\text{ mL}/\text{cm}^2$ mai mic comparativ cu EDP-2 ($V/S=1,4\text{ mL}/\text{cm}^2$) și un volum mai mare a CA față de CC, respectiv concentrația ionilor de calciu $v(\text{Ca}^{2+})$, mol, 0,108 în LA mai mare. Astfel, salinizarea proteinelor serice este mai intensă, datorită mineralizării mai pronunțate, ce generează formarea compușilor proteici înalt moleculari ce, posibil, nu a permis identificarea lor prin această metodă (Fig. 4.16, 4.17) [323].

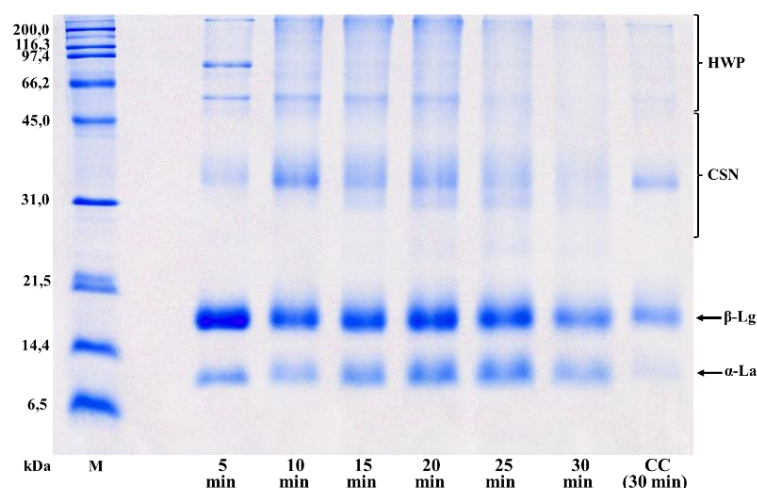


Fig. 4.16. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-4, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$

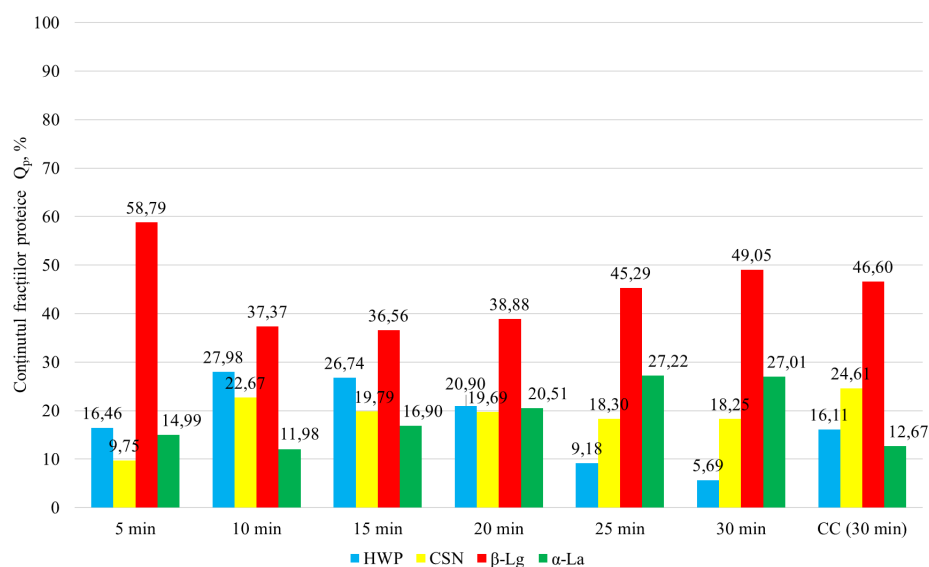


Fig. 4.17. Recuperarea Q_p ,% a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-4, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$

Variația cantitativă (Q_p , mg/gCPM) a fracțiilor proteice, denotă, extragerea mai mare a β-Lg după primele 5 min și descreșterea ulterioară pe durata procesării. În faza spumoasă, conținutul α-La crește pe durata tratării, iar în faza lichidă (proba CC) – scade. Fraecțiile CSN și HWP se extrag neuniform pe toată durata prelucrării (Fig. A 4.2 A).

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase din CPM cu soluția tampon pH 8,0, a ZCMP, electroactivat în EDP-4, regim periodic și $j=20\text{mA/cm}^2$ la fiecare 5 minute denotă un caracter neuniform de extragere a fracțiilor cercetate (Fig. 4.18, 4.19).

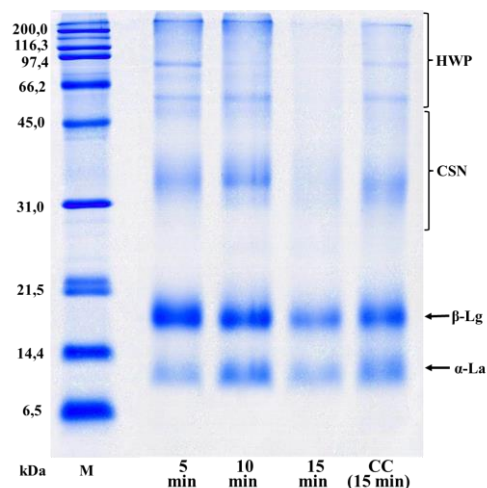


Fig. 4.18. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-4, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$

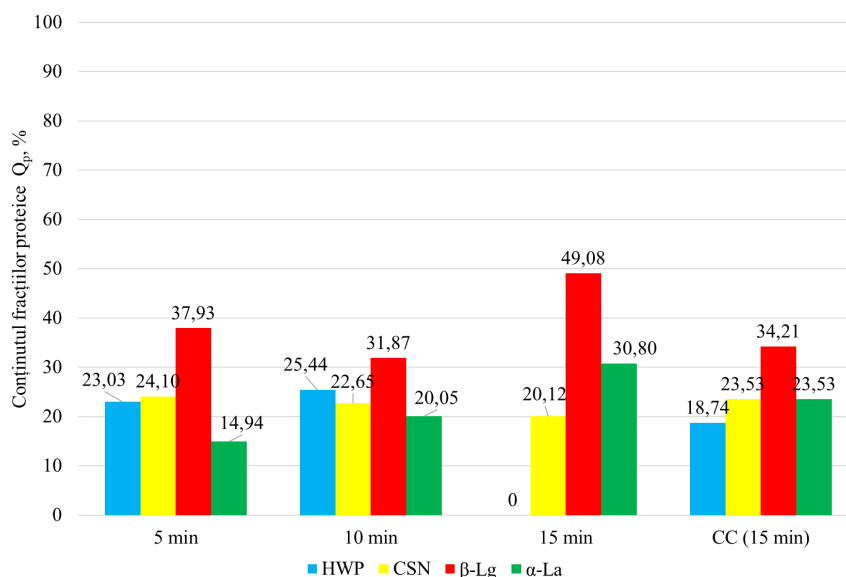


Fig. 4.19. Recuperarea $Q_p, \%$ a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-4, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$

Variația cantitativă (Q_p , mg/gCPM) a fracțiilor proteice solubile, extrase în CPM la electroactivarea ZCMP, în aceleași condiții la fel, ca și în cazul procesării în electrolizorul EDP-2, indică o cantitate mai sporită de β-Lg extrasă în CPM din primele 5 minute de tratare și o micșorare cantitativă de circa 1,7 ori la 15 minute de procesare. Conținutul α-La în CPM crește, practic, de două ori comparativ cu cel extras după 5 minute de procesare (Fig. A 4.2 B).

Extragerea cantitativă a CSN și HWP are caracter neuniform pe durata procesării, iar lipsa fracției HWP în proba colectată la 15 min de procesare (faza spumoasă) confirmă formarea unor compuși proteici înalt moleculari, care nu au fost extrași cu acest tip de soluție tampon sau nu au fost posibil de identificat cu SDS-PAGE 15% (Fig. A 4.2 B).

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p ,%) extrase din CPM cu soluția tampon pH 8,0, a ZCÎP, electroactivat în EDP-4, regim periodic și $j=20\text{mA/cm}^2$ la fiecare 5 minute, similar dinamicii extragerii CPM din ZCMP în acest electrolizor, menține un caracter neuniform a tuturor fracțiilor cercetate (Fig. 4.20, 4.21).

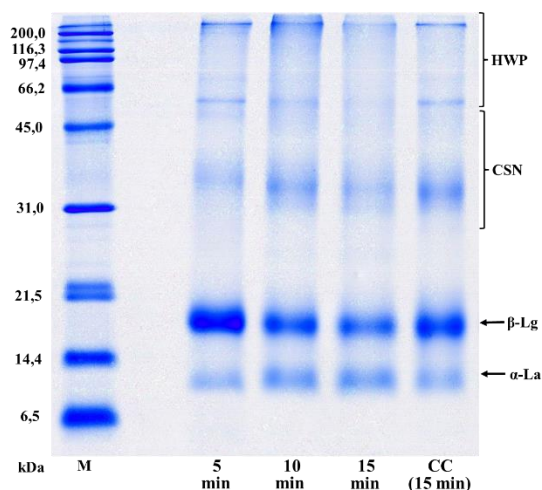


Fig. 4.20. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDP-4, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$

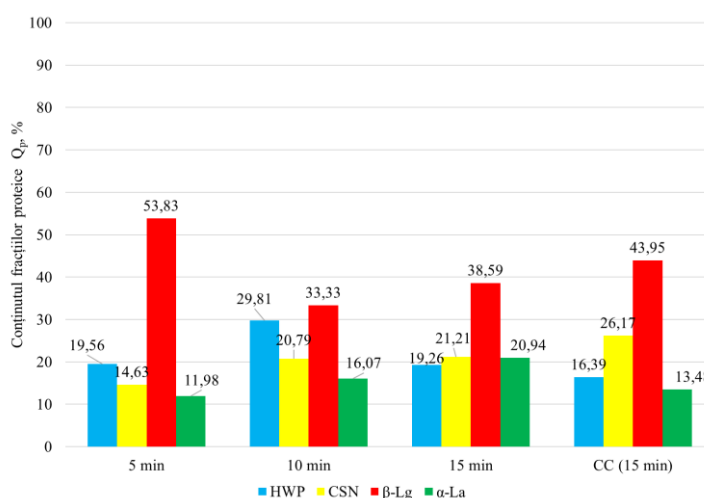


Fig. 4.21. Recuperarea Q_p ,% a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDP-4, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$

Variația cantitativă (Q_p , mg/gCPM) a fracțiilor proteice, majore, extrase din concentratele proteice minerale obținute la electroactivarea ZCÎP, la procesarea în EDP-4, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$, înregistrează o extragere maximă a β -Lg din primele 5 min de procesare, urmată de micșorarea cantitativă spre finele tratării. Extragerea α -La, conform electroforegramei, crește pe durata procesării, însă, la recalcularea cantitativă se remarcă o descreștere nesemnificativă în probele colectate din faza spumoasă după 15 min de tratare și din faza lichidă în CC, cu același

consum specific de energie pe o unitate de volum. CSN se extrag maxim în primele 5-10 min, la fel și HWP, iar spre finele procesării conținutul lor descrește (Fig. A 4.2 C) [323].

Variația cantitativă a recuperării proteinelor serice în CPM, obținute la electroactivarea zerului în EDP-4, regim periodic, $j=10$ și 20mA/cm^2 , relevă fracționarea proteinelor serice majore.

4.1.1.3. Fracționarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în electrolizorul EDC-3

Electrolizorul cu diafragmă și carcasă semicilindrică EDC-3 a fost elaborat pentru mărirea suprafeței de activare și reducerea consumului specific de energie pe o unitate de volum. Acest tip de electrolizor are raportul $V/S=2,0\text{ mL/cm}^2$, celulele catodului și anodului simetrice, distanțe egale între electrozi și membrană, și o capacitate mai mare de procesare, ce asigură excluderea „zonelor moarte”/neeficiente, comparativ cu electrolizoarele cu carcasă sub formă de paralelipiped.

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice ($Q_p, \%$) extrase din CPM cu soluția tampon pH 8,0, a ZCÎP, electroactivat în EDC-3, regim periodic și $j=10\text{mA/cm}^2$ la fiecare 5 minute, a înregistrat valori înalte ale β -Lg în CPM din primele minute de tratare, ce se mențin practic pe toată durata procesării (83-92%), și scad spre finele electroactivării. α -La se extrage maximum spre finele procesării, având cea mai mare cantitate în fracția extrasă din faza lichidă a mostrei colectate din CC (circa 63%). HWP și CSN se extrag în cantități mici pe toată durata procesării, fapt ce denotă, cel mai probabil, despre participarea intensă a lor la formarea compușilor proteici înalt moleculari, care nu au fost posibil de extras cu soluția tampon utilizată și identificați prin metoda SDS-PAGE 15% (Fig. 4.22, 4.23).

Variația cantitativă ($Q_p, \text{mg/gCPM}$) a extragerii fracțiilor cercetate denotă o scădere uniformă și lentă a β -Lg pe durata procesării, iar conținutul cantitativ al α -La este maxim în CC (Fig. A 4.3 A).

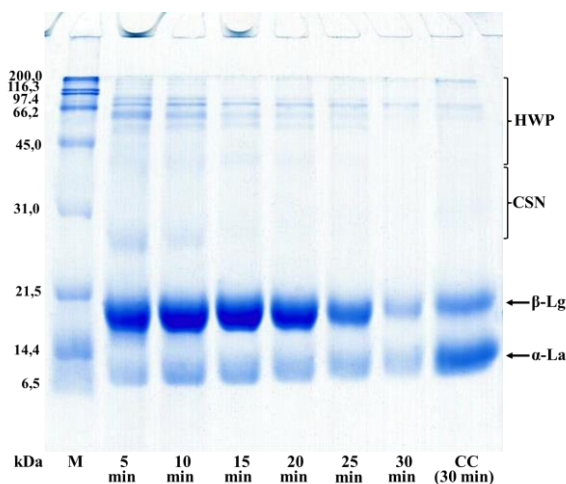


Fig. 4.22. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDC-3, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$

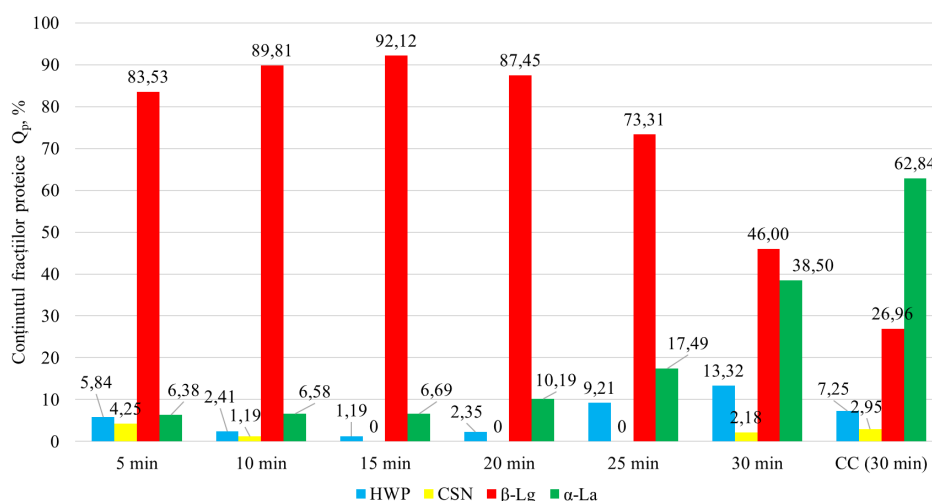


Fig. 4.23. Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDC-3, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$

Electroactivarea ZCÎP în electrolizorul cu diafragmă EDC-3, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$ a permis fracționarea proteinelor serice și obținerea a două concentrate proteice minerale, numite convențional CPM_1 și CPM_2 , ce diferă prin conținutul proteic. CPM_2 se formează la suprafața supernatantului (zerului deproteinizat ZD), la separarea în câmpul forțelor masice (centrifugare $G=1500$), iar CPM_1 se sedimentează. CPM_2 se extrage spre finele electroactivării (15-20 min și în conținutul CC la $j=20\text{mA/cm}^2$), ca rezultat al „capturării” proteinelor serice la legarea cu lipidele din zer, probabil, atât a lipoproteinelor, cât și a proteinelor cu masă moleculară mică ($\beta\text{-Lg}$, $\alpha\text{-La}$), dar și a peptidelor care se formează în urma hidrolizei proteinelor serice la acest regim de procesare (Fig. 4.24).

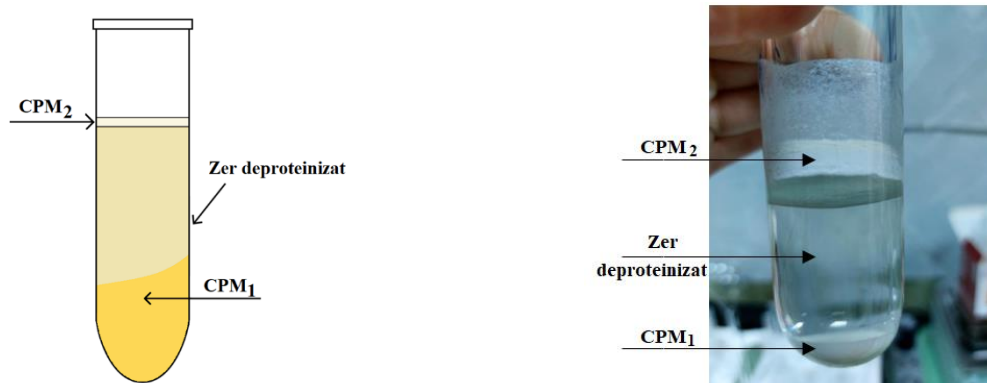


Fig. 4.24. Formarea a două concentrate proteice minerale, numite convențional - CPM_1 și CPM_2 , ce diferă prin conținutul proteic, unde CPM_2 se extrage spre finele electroactivării

Variația recuperării fracțiilor proteice (Q_p , %) majore solubile extrase cu soluția tampon pH 8,0, din CPM obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDC-3, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$,

înregistrează o recuperare procentuală (Q_p , %) intensă a β -Lg din primele minute de procesare (circa 73%), iar extragerea α -La se intensifică spre finele electroactivării (circa 56% după 20 min de procesare). Extragerea HWP și CSN este minoră cu caracter descendent spre finele procesării. CPM₂ este menționat cu indicele (sp) (Fig. 4.25, 4.26).

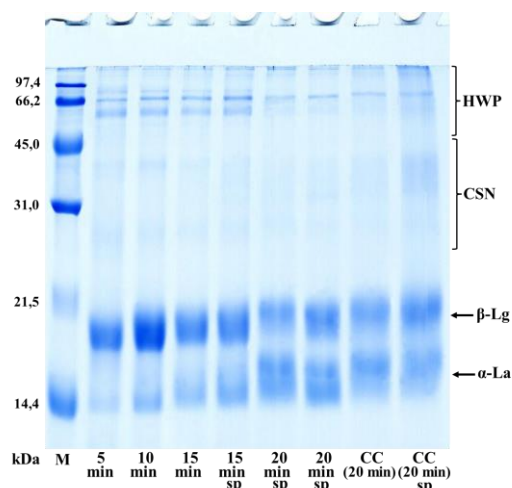


Fig. 4.25. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDC-3, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

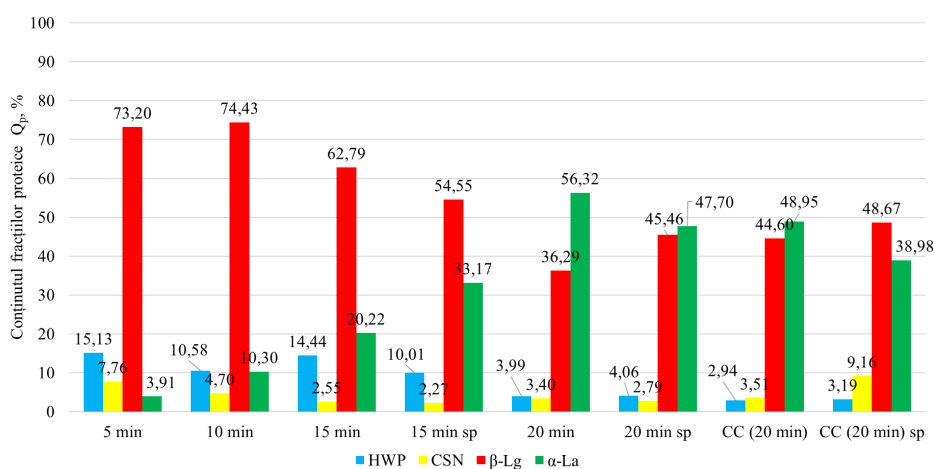


Fig. 4.26. Recuperarea Q_p , % a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDC-3, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

Variația cantitativă (Q_p , mg/gCPM) a recuperării fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDC-3, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$, pune în evidență separarea (obținerea) a două CPM – CPM₁ și CPM₂ după 10 min procesare, precum și caracterul extragerii diferențiate a fracțiilor proteice cercetate în concentratele menționate (Fig. A 4.3 A).

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase din CPM cu soluția tampon pH 8,0, a ZCMP, electroactivat în EDC-3, regim periodic și $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ la fiecare 5 minute, a evidențiat extragerea sporită a β -Lg din primele minute de tratare, care se menține ridicată pe toată durata electroactivării (circa 88%). De remarcat că la acest

tip de zer, electrolizor și regim de procesare a fost posibil de a înregistra „fracția” proteinelor solubile, conținutul căroră (Q_s , %) în CPM este mai mare în primele 5 min (circa 65%). În restul mostrelor colectate solubilitatea scade considerabil (circa 10-22%), ce demonstrează o mineralizare intensă a CPM (Fig. A3.3 B). α -La se extrag cel mai intens în faza lichidă în CPM, obținut din CC (circa 32%) (Fig. 4.27, 4.28).

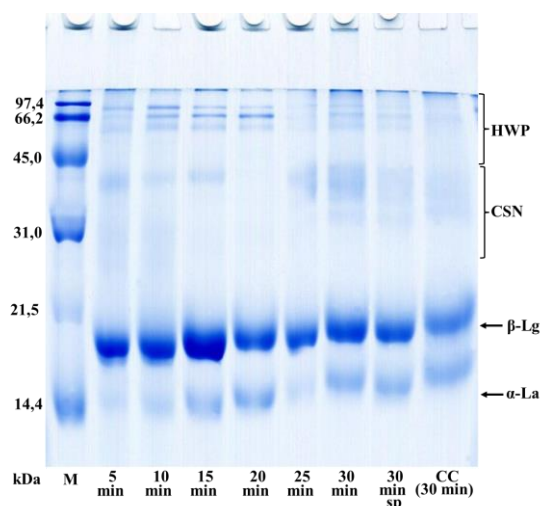


Fig. 4.27 SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-3, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$

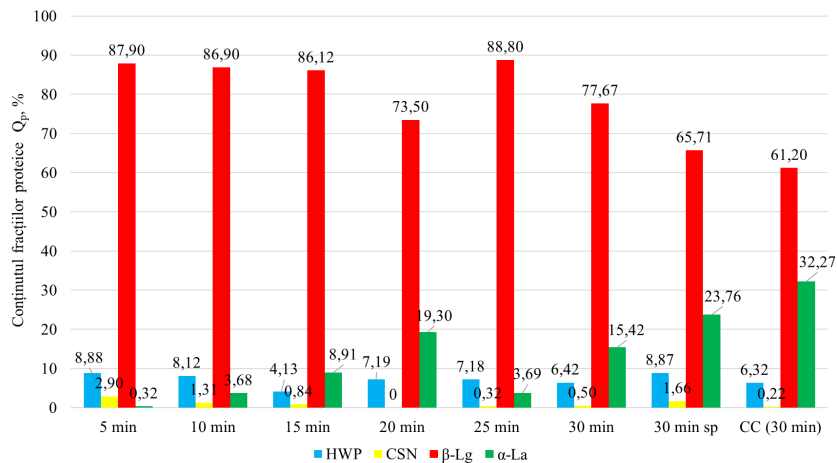


Fig. 4.28. Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDC-3, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$

Recuperarea HWP și CSN în CPM este mică pe toată durata procesării, însă, la analiza gelului electroforetic s-a observat reținerea unei cantități mare a probei proteice, la intrarea în gelul de separare SDS -PAGE 15% (Fig. 4.27), ceea ce denotă despre formarea compușilor înalt moleculari, care nu pot fi identificați cu această concentrație a gelului (15%) (Fig. 4.27, 4.28). Extragerea cantitativă Q_p , mg/gCPM menține aceeași dinamică a fracționării (Fig. A4.3 B).

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p ,%) extrase din CPM cu soluția tampon pH 8,0, a ZCMP, electroactivat în EDC-3, regim periodic și $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ la fiecare 5 minute, a permis extragerea sporită în CPM a β -Lg practic pe toată durata procesării (circa 54-84%). α -La se extrage maximal la 20 min de electroactivare atât în CPM_1 , cât și în CPM_2 (circa 37%) (Fig. 4.29, 4.30).

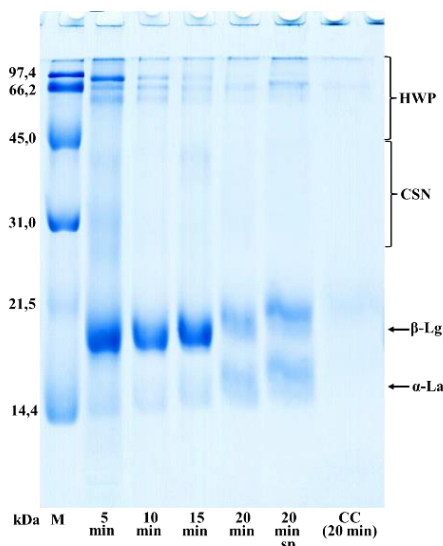


Fig. 4.29. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-3, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

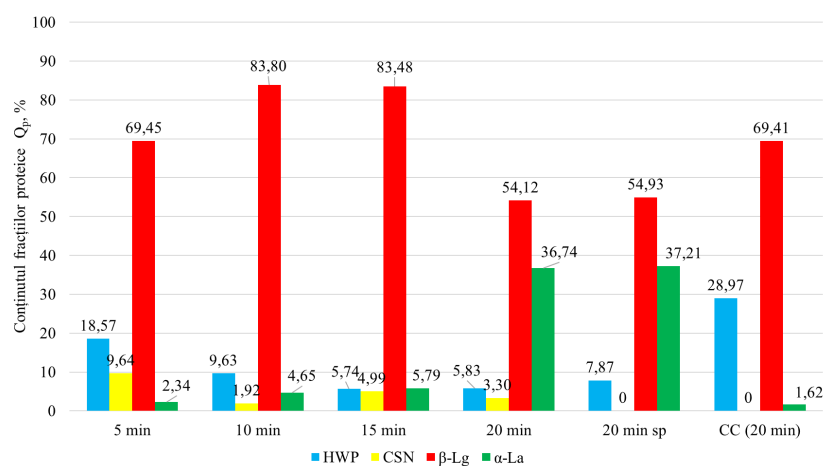


Fig. 4.30. Recuperarea Q_p ,% fracțiilor proteice în CPM la electroactivarea ZCMP în EDC-3, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

Proteina solubilă Q_s ,%, extrasă din CPM are valori mai mari în primele 5 min de tratare, ceea ce indică menținerea nativității proteinelor serice la electroactivare, iar tratarea ulterioară duce la agregarea fracțiilor proteice și scăderea conținutului proteinelor solubile în mostrele colectate, extrase cu soluția tampon pH 8,0 (Fig. A3.3 B).

Recuperarea cantitativă a HWP și CSN este maximală în proba obținută după 5 min de procesare, unde a fost înregistrată solubilitatea mai mare (Fig. A.3.3 B, A4.3 B). Conținutul (Q_p , mg/gCPM) β -Lg în CPM crește în primele 5 min și descrește considerabil în restul probelor colectate pe durata procesării (Fig. A4.3 B). Prezentarea procentuală (Q_p , %), diferă de prezentarea cantitativă (Q_p , mg/gCPM), datorită specificului soft-ului utilizat *Phoretix 1D Advans* și *GelAnalyser 19.1*.

Electroactivarea diferitor tipuri de zer în electrolizorul EDC-3, regim periodic de tratare, $j=10$ și 20mA/cm^2 , menține dinamica stabilită a fracționării proteinelor serice, și anume, îmbogățirea CPM cu β -Lg în primele minute de tratare, și cu α -La are spre finele procesului.

4.1.1.4. Fracționarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în electrolizorul EDC-pilot

Electrolizorul EDC-pilot, ce are parametri tehnici optimizați comparativ cu EDC-3, în contextul măririi suprafeței de activare și are raportul $V/S=0,75\text{ mL/cm}^2$, celulele catodului și anodului simetrice, distanțe egale între electrozi și membrană, asigură excluderea „zonelor moarte”/neeficiente, comparativ cu electrolizoarele EDP-2, EDP-4 și EDC-3. Electroactivarea zerului în electrolizorul EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{-}20\text{mA/cm}^2$, la fel, a permis obținerea a două concentrate proteice minerale, numite convențional CPM_1 și CPM_2 .

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase cu soluția tampon pH 8,0, din CPM obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$ la fiecare 5 minute, denotă o extragere maximă a β -Lg pe toată durata tratării, având valori maxime în faza spumoasă după 5 min procesare (76%) și în faza lichidă CC (74%). α -La are caracter ascendent de acumulare în CPM_1 pe durata procesării, însă în CPM_2 se înregistrează un procent mai mic de recuperare, ceea ce în sumă indică îmbogățirea CPM cu această fracție spre finele procesării (circa 40%). HWP (conținutul cărora scade de la 18% după 15 min de tratare până la circa 2% după 30 min procesare) și CSN se extrag neuniform cu descreștere spre final (Fig. 4.31, 4.32). Evidența cantitativă a extragerii proteinelor serice în CPM denotă aceeași dinamică de fracționare a proteinelor majore, cu un conținut mai redus de α -La în CPM_2 (Fig. A4.4 A). Acest lucru poate fi explicat prin faptul că ZCÎP inițial este bogat în fracțiile proteice analizate, în special, HWP. La electroactivare are loc agregarea proteinelor, ce conțin cisteină, și care se implică activ în formarea compușilor proteici înalt moleculari prin interacțiunea grupelor sulfhidrilice SH libere cu legăturile -S-S- ale proteinelor (β -Lg, k-caseina (k-CSN), și BSA prin interacțiunile -SH/-S-S-) [119]. Respectiv aceste agregate moleculare nu pot fi analizate cu SDS-PAGE 15% și rămân la intrarea în gelul de concentrare.

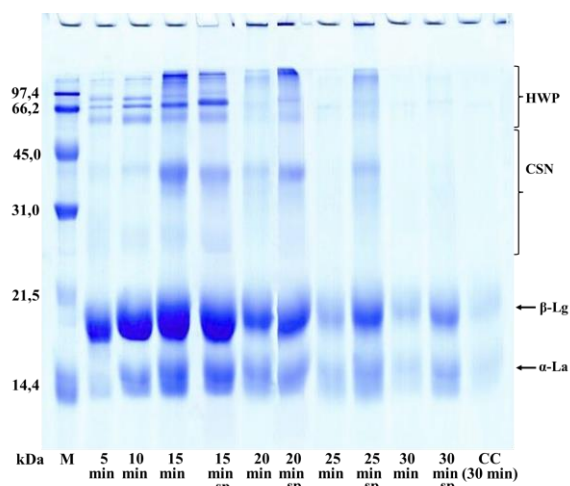


Fig. 4.31. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$

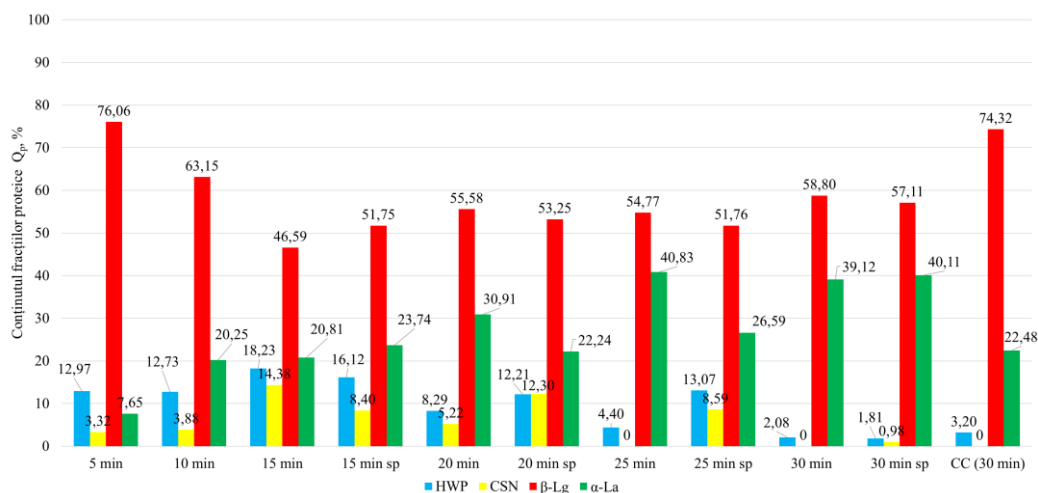


Fig. 4.32. Recuperarea $Q_p, \%$ fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice ($Q_p, \%$) extrase cu soluția tampon pH 8,0, din CPM obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ la fiecare 5 minute, denotă extragerea neuniformă a tuturor fracțiilor cercetate, în special, recuperarea maximă a β-Lg, atât procentual (65-72%), cât și cantitativ.

Conținutul α-La în probele cercetate crește spre finele procesării (circa 29% în CC). HWP se extrag neuniform pe toată durata procesării, maximum fiind înregistrat după 10 min de tratare în CPM₂ și o reducere substanțială în conținutul CC (7.33%). CSN se extrag mai intens în CPM₂ la 10 min de tratare (circa 10%). Mărirea densității curentului electric la electroactivarea ZCÎP, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$, în EDC-pilot nu sporește extragerea fracțiilor proteice, ceea ce relevă că un consum de energie mai mare nu este rentabil pentru aceste condiții de tratare (Fig. 4.33, 4.34).

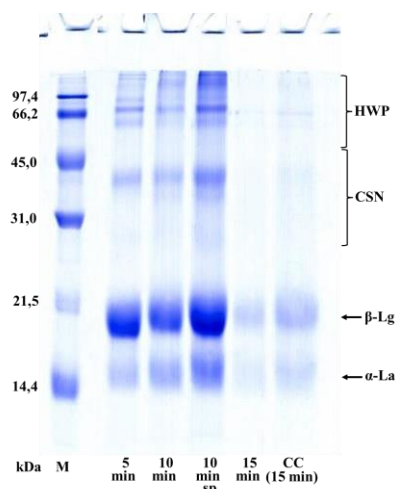


Fig. 4.33. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

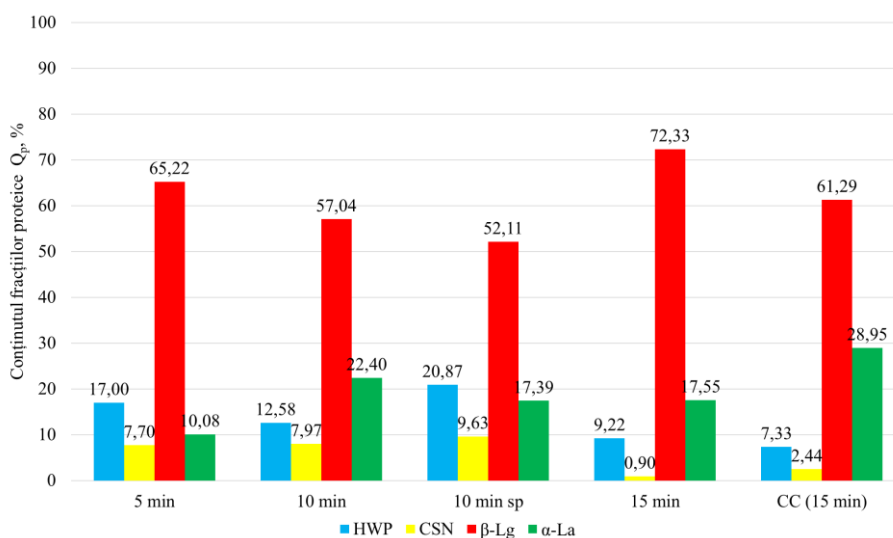


Fig. 4.34. Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

Evidența cantitativă a fracțiilor proteice denotă aceeași dinamică de fracționare a proteinelor serice în CPM, în special, o extragere maximă a β-Lg și un caracter neuniform de recuperare a α-La, HWP, CSN (Fig. A4.4 A).

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice (Q_p , %) extrase cu soluția tampon pH 8,0, din CPM obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ la fiecare 5 minute a relevat o extragere intensă a α-La din primele minute de procesare (15-20 min) atât la analiza procentuală, cât și cea cantitativă. β-Lg, fiind fracția majoră a zerului, are extragerea maximală la 10 min de tratare (circa 69%). Ulterior, în probele obținute după 15 min de procesare a fost stabilită o intensitate mai mică de recuperare a β-Lg, ceea ce poate fi explicat prin faptul că mărirea suprafeței de activare a EDC-pilot, creează condiții de transformări inter- și intramoleculare rapide, ceea ce duc, probabil, la agregarea unor proteine

(inclusiv și a β -Lg) prin interacțiunea –SH/-S-S-, și acestea nu pot fi evidențiate ca fracții separate.

Condițiile menționate, favorizează atât hidroliza proteinelor serice, cât și izomerizarea rapidă a lactozei în lactuloză, ceea ce favorizează o extragere maximă a α -La după 20 min de tratarea a acestui tip de zer (Fig. 4.35, 4.36, A4.4B).

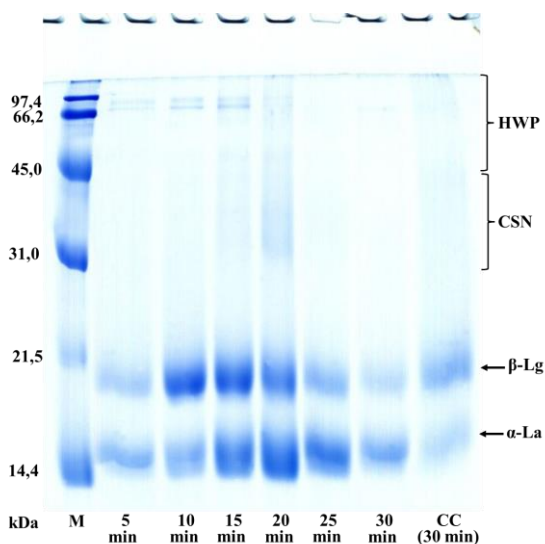


Fig. 4.35. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$

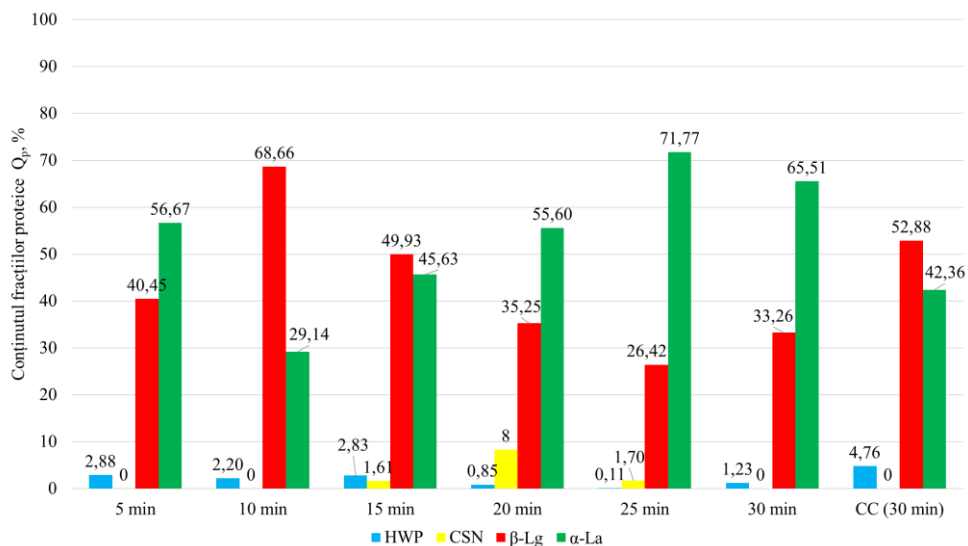


Fig. 4.36. Recuperarea $Q_p, \%$ fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$

Anterior s-a menționat că prezența α -La în complexul *lactose syntase*, ipotetic, explică extragerea acestei proteine în CPM spre finele procesării (în cazurile când se utilizează EDP-2, EDC-3), ceea ce corespunde cu izomerizarea mai intensă a lactozei în lactuloză, după mecanismul regruparea Amadori, și crearea condițiilor favorabile de „captare” a α -La în CPM.

În cazul electroactivării zerului în electrolizorul cu diafragmă EDC-pilot, extragerea înaltă a α -La în CPM a fost observată din primele 5 minute de procesare. Aceasta a determinat cercetarea în aceleași condiții a soluției de lactoză pură (4%), pentru a explica izomerizarea lactozei în lactuloză după mecanismul LA- transformarea și asocierea acestui proces cu dinamica recuperării α -La [332].

Cercetarea izomerizării lactozei în lactuloză a soluției de lactoză pură (4%) în electrolizorul cu diafragmă EDC-pilot a permis identificarea formării unui complex între lactuloza izomerizată și ionii de calciu, datorită cantității ionilor Ca^{2+} mai mari în celula anodului (de 3,75 ori), comparativ cu electrolizorul EDP-2. Pentru EDP-2 - $v(\text{Ca}^{2+}) = 0,0144 \text{ mol}$, iar pentru EDC-pilot - $v(\text{Ca}^{2+}) = 0,054 \text{ mol}$ (Fig. 4.37, A5.1, A5.2) [48].

Unghiul de polarizare în soluția de lactoză pură indică valori pozitive $\alpha^\circ = 2,45$, lungimea tubului $l=100\text{mm}$. Înregistrarea unghiului de polarizare după electroactivare s-a efectuat pe durata relaxării imediat după electroactivare, menținându-se în intervalul $\alpha^\circ = 0,54-0,48$ până în minutul 90 după procesare. Descrășterea și trecerea α° în valori negative începe în minutul 96, având caracter instabil până în min 108. Unghiul de polarizare α° crește și la un moment dat, foarte rapid, se formează un sediment (în min 118 după procesare), ce împiedică determinarea unghiului de polarizare (Fig. 4.37, A5.1, A5.2).

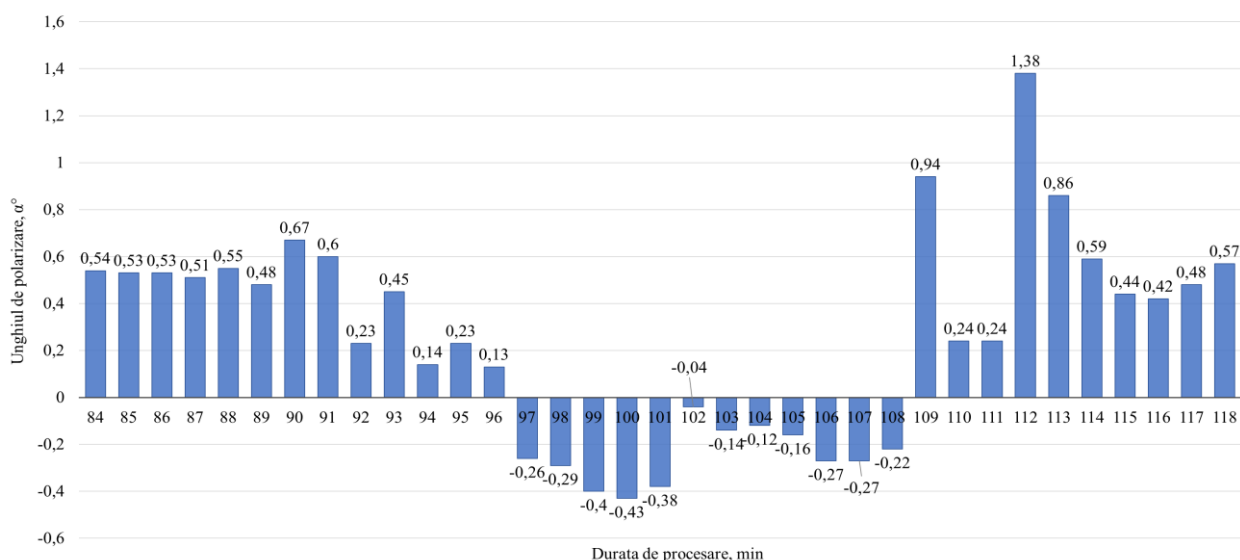


Fig. 4.37. Variația unghiului de polarizare α° după electroactivarea soluției de lactoză pură 4% în electrolizorul cu diafragmă EDC-pilot (min 84-118 după procesare), $j=20\text{mA/cm}^2$

După minutul 118 și formarea intensă a sedimentului, valorile α° nu au fost posibil de înregistrat. Proba a fost filtrată de sedimentul format, iar α° s-a menținut stabil pe o durată îndelungată ($\alpha^\circ=0,43-0,45$).

Analiza comparativă a datelor privind gradul de extragere a α -La și unghiul de polarizare α° în urma procesării în EDC-pilot a ZCMP, relevă o corelație a extragerii maxime a α -La (Fig. 4.35, 4.36) cu indici a unghiului de polarizare α° , ce nu indică valori negative (Fig. 4.38, 4.39). Cel mai probabil, la electroactivarea zerului, se creează condiții favorabile de formare mai intensă a complexului dintre ionii de calciu și lactuloză (vezi mai sus) conform mecanismului LA-transformarea. Cu atât mai mult, că suprafața de activare mai mare în EDC-pilot comparativ cu EDP-2, creează condiții atât de izomerizare rapidă a lactozei în lactuloză, cât și de hidroliză a proteinelor serice, însoțită de activarea grupelor amine, care participă intens la regruparea Amadori.

Cel mai probabil, lactuloza izomerizată, „eliberează” α -La din complexul *lactose syntase*, interacționează rapid cu ionii de calciu, iar α° nu indică valori negative pe durata stocării după procesare în EDC-pilot. Ipotețic transformările enumerate sunt foarte rapide și intense și nu permit înregistrarea momentului trecerii unghiului de polarizare α° în valori negative, specifice lactulozei, pe durata relaxării după procesare în EDC-pilot, $j=10 \text{ mA/cm}^2$ (Fig. 4.38, 4.39).

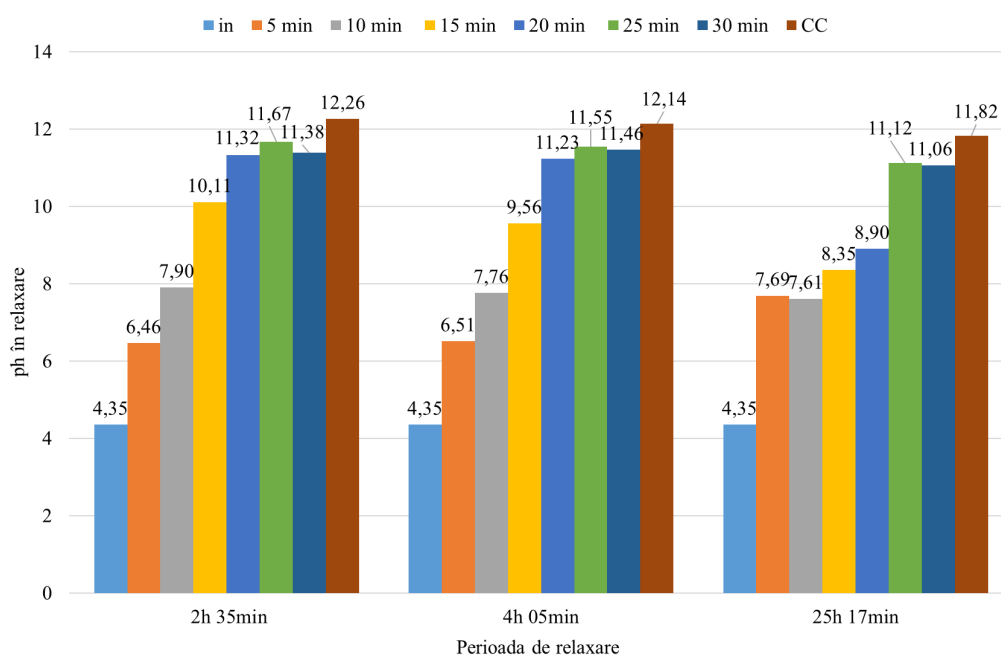


Fig. 4.38. Variația valorilor pH în relaxare după electroactivarea ZCMP în EDC-pilot, la $j= 10 \text{ mA/cm}^2$, la anumite durate de stocare (2h 35min; 4h 05min; 25h 17min)

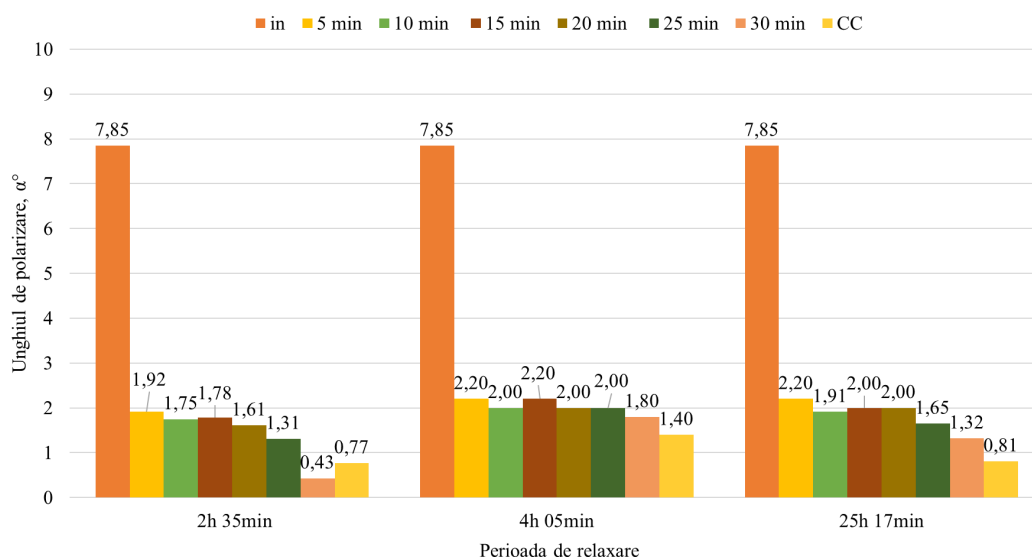


Fig. 4.39. Variația unghiului de polarizare (α°) în relaxare după electroactivarea ZCMP în EDC-pilot, la $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, la anumite durate de stocare (2h 35min; 4h 05min; 25h 17min)

Cercetările prezentate demonstrează importanța cantității ionilor de Ca^{2+} în dependență de parametrii geometrici a electrolizoarelor utilizate, precum și posibilitatea ajustării concentrației necesare a ionilor de Ca^{2+} în lichidul anodic, care în consecință, influențează izomerizarea lactozei în lactuloză, atât după mecanismul LA-transformarea, cât și după regrouparea Amadori. Electrolizorul cu carcasă semicilindrică – EDC-pilot, cu parametri tehnici optimizați, permite mărirea suprafeței de activare, intensificând interacțiunile inter- și intramoleculare, extragerea mai intensă a α -La din primele minute de electroactivare și atribuie concentratelor obținute valoare nutritivă sporită, având în vedere semnificația fiziologică a α -La [48].

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice ($Q_p, \%$) extrase cu soluția tampon pH 8,0, din CPM obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$ la fiecare 5 minute a evidențiat extragerea mai intensă a β -Lg în CPM.

Recuperarea α -La este mai redusă comparativ cu procesarea la $j=10\text{mA/cm}^2$, ceea ce denotă importanța gestionării procesului prin micșorarea consumului specific de energie pe o unitate de volum în contextul obținerii CPM îmbogățite cu α -La. HWP se extrag neuniform în CPM, iar CSN au caracter ascendent de acumulare spre finele tratării (Fig. 4.40, 4.41).

Evidența cantitativă a extragerii fracțiilor cercetate în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$ indică același caracter de recuperare în CPM (Fig. A4.4 B).

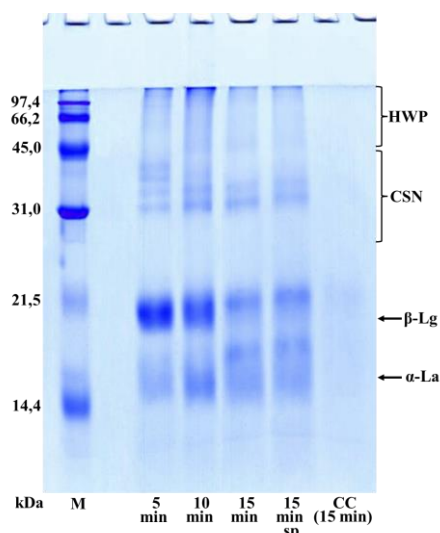


Fig. 4.40. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

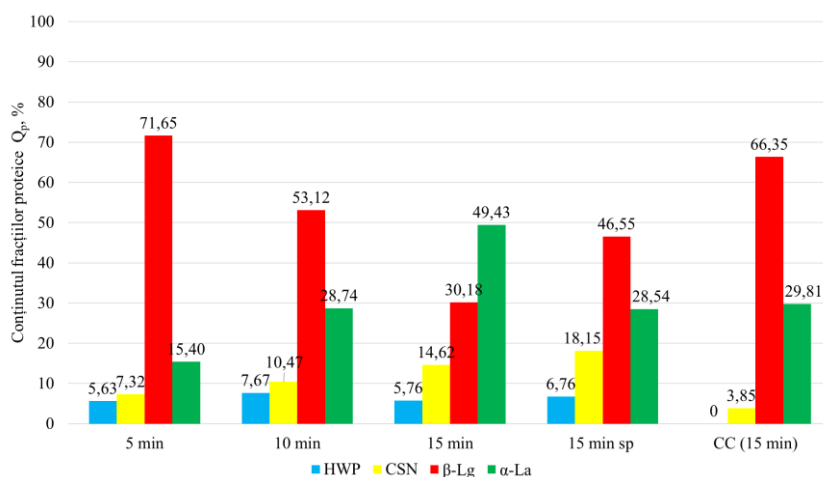


Fig. 4.41. Recuperarea $Q_p, \%$ fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice ($Q_p, \%$) extrase cu soluția tampon pH 8,0 din CPM, obținute la electroactivarea ZCSP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ la fiecare 5 minute, denotă o extragere sporită de α -La pe toată durata procesării, având valori maxime (CPM₁- 88,88%) spre finele procesării (25 min), însă în CPM₂ atât procentual (56,24%), cât și cantitativ, conținutul ei este mai redus comparativ cu CPM₁. β -Lg se extrage neuniform pe toată durata procesării și are un conținut considerabil mai redus comparativ cu α -La.

HWP se extrag mai intens spre finele procesării, iar CSN se recuperează în CPM în cantități minore. Extragerea neuniformă a β -Lg, mărirea conținutului a HWP și extragerea redusă de CSN în CPM, se explică prin participarea lor intensă la formarea compușilor proteici înalt moleculari prin interacțiunea –SH/S-S, ceea ce nu permite detectarea lor cu SDS-PAGE 15% (Fig. 4.42, 4.43, A4.4 C).

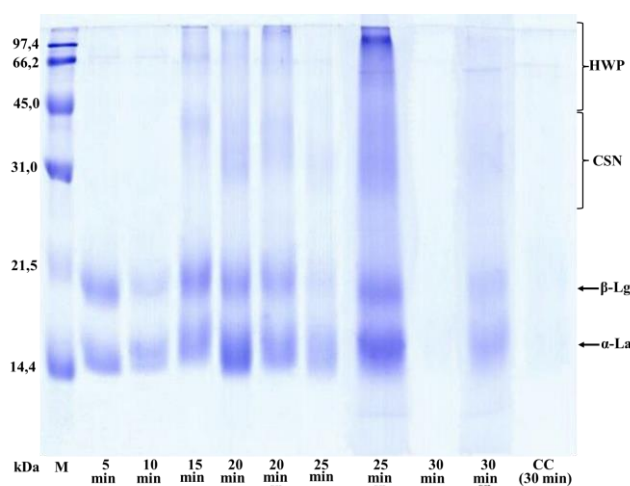


Fig. 4.42. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCSP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$

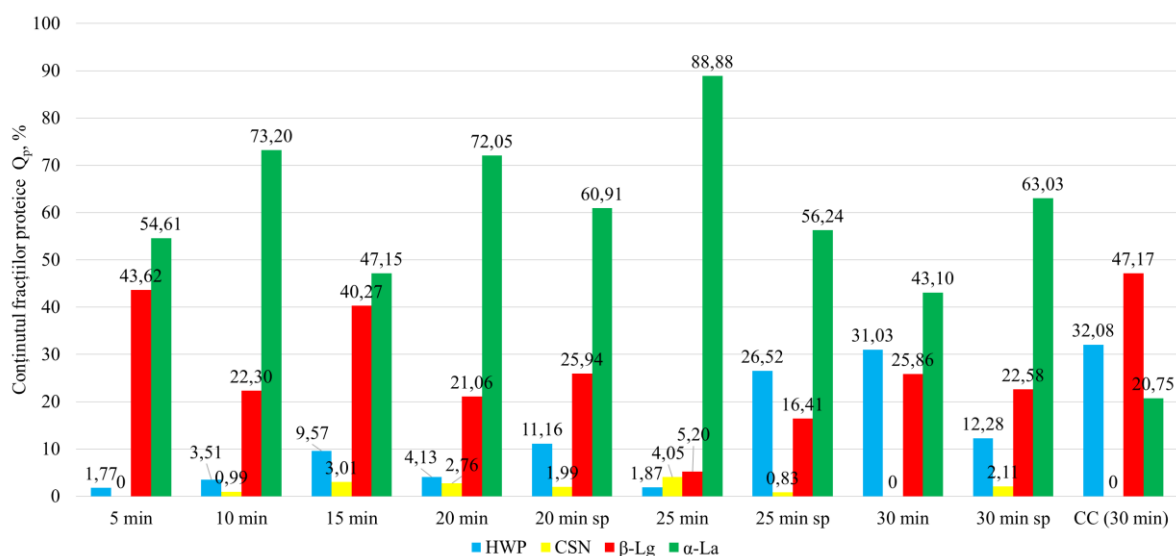


Fig. 4.43. Recuperarea $Q_p, \%$ fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCSP în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$

Cercetarea electroforetică cu SDS-PAGE 15%, a conținutului fracțiilor proteice ($Q_p, \%$) extrase cu soluția tampon pH 8,0, din CPM obținute la electroactivarea ZCSP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$ la fiecare 5 minute, a înregistrat o extragere sporită a β -Lg (66,71%) din primele 5 min și o descreștere pe durata procesării. Gradul de recuperare a α -La în CPM are un caracter ascendent pe durata tratării. La acest regim de procesare CPM₂ conține mai multă α -La (68,83%), decât CPM₁ (61,89%) la aceeași durată de procesare (15 min). HWP și CSN se extrag în cantități nesemnificative. Astfel, dinamica extragerii cantitative, denotă o extragere mai sporită a α -La în CPM₁ comparativ cu CPM₂ și un conținut mai sporit de β -Lg la 10 min de procesare (Fig. 4.44. 4.45, A4.4 C).

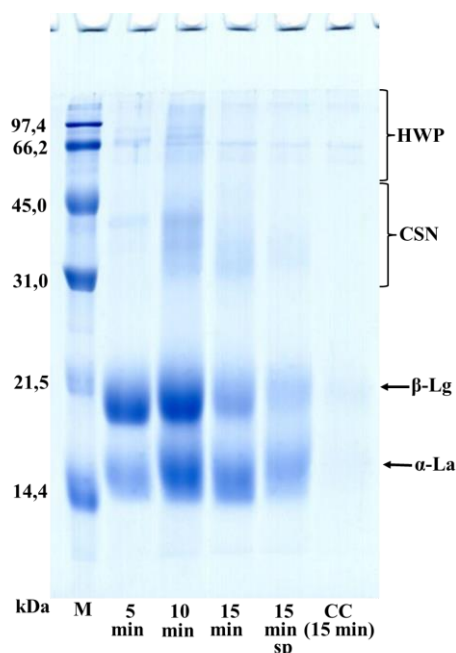


Fig. 4.44. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCSP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$

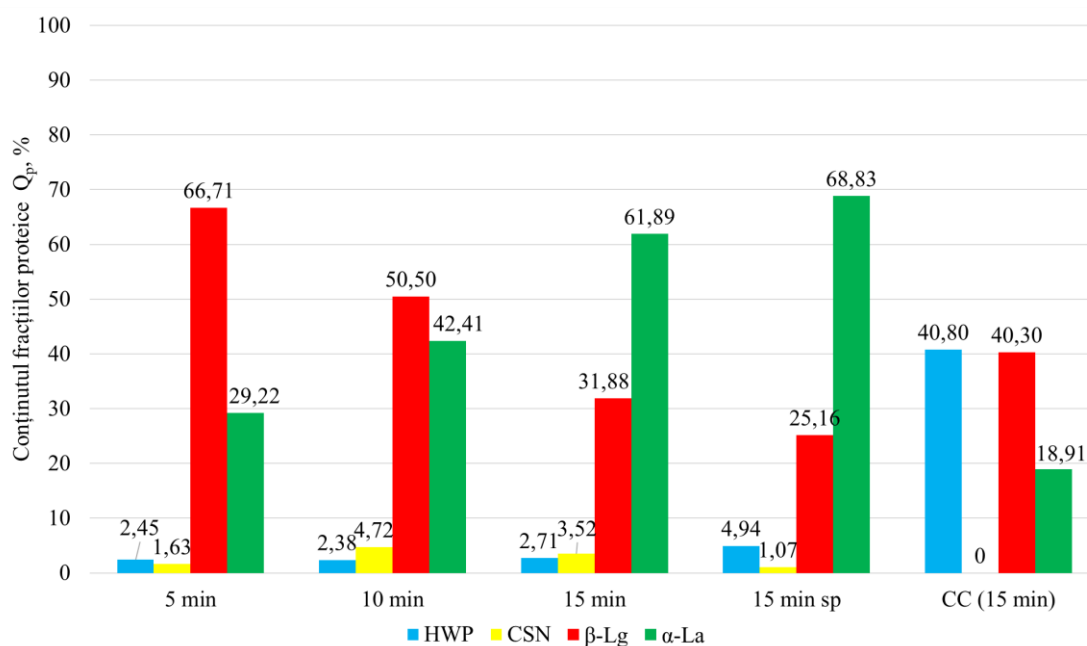


Fig. 4.45. Recuperarea $Q_p, \%$ fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCSP în EDC-pilot, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$

Gestionând atât parametrii tehnici și geometrici a electrolizoarelor utilizate, cât și concentrația molară a ionilor de Ca^{2+} în celula anodului, electroactivarea diferitor tipuri de zer permite electrofracționarea proteinelor serice și recuperarea diferită a lor în CPM. Astfel, la diferite regimuri de procesare – $j=10$ și 20mA/cm^2 , se pot obține CPM cu conținut proteic predeterminat, bogate în anumite fracții proteice, și totodată, simultan, se creează condiții de izomerizare a lactozei în lactuloză.

4.1.2. Electrofracționarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în regim continuu

Fracționarea proteinelor serice la electroactivarea zerului în regim continuu de refulare a lichidului de lucru (a zerului) și a lichidului secundar (lichidul anodic) a fost cercetată în 2 electrolizoare: EDP-2 și EDC-3. Aceste electrolizoare au fost selectate după configurația geometrică: EDP-2 cu carcasă sub formă de paralelipiped și un consum specific de energie pe o unitate de volum mai redus, comparativ cu EDP-4; EDC-3 – cu carcasă semicilindrică și capacitatea de procesare mai mare, dar un consum specific de energie pe o unitate de volum mai mic comparativ cu EDC-pilot, indicând eficiența utilizării electrolizorului EDC-3 în regim periodic de procesare (Fig. 3.3).

În regim continuu a fost cercetat ZCMP, ce se obține în cantități mari la procesarea primară a laptelui.

4.1.2.1. Fracționarea proteinelor serice la electroactivarea în regim continuu de refulare a zerului în electrolizorul EDP-2

Conținutul fracțiilor proteice majore, solubile, extrase cu soluția tampon pH 8,0, din CPM recuperate la electroactivarea ZCMP, în EDP-2, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$, analizat cu SDS-PAGE 15%, este diferit și neuniform.

Datorită construcției electrolizorului, modului de refulare a lichidului de lucru și a celui secundar, distanței între electrozi, extragerea fracțiilor majore din zer este neomogenă, cauzată, în mare parte, de flotarea ionică neuniformă și este mai mare în primele 15 min de procesare. Recuperarea β -Lg în CPM este maximală pe toată durata procesării. α -La, HWP și CSN, la fel, se extrage neomogen pe durata procesării, însă cantitativ se extrage cel mai mult în primele 15 min (Fig. 4.46, 4.47).

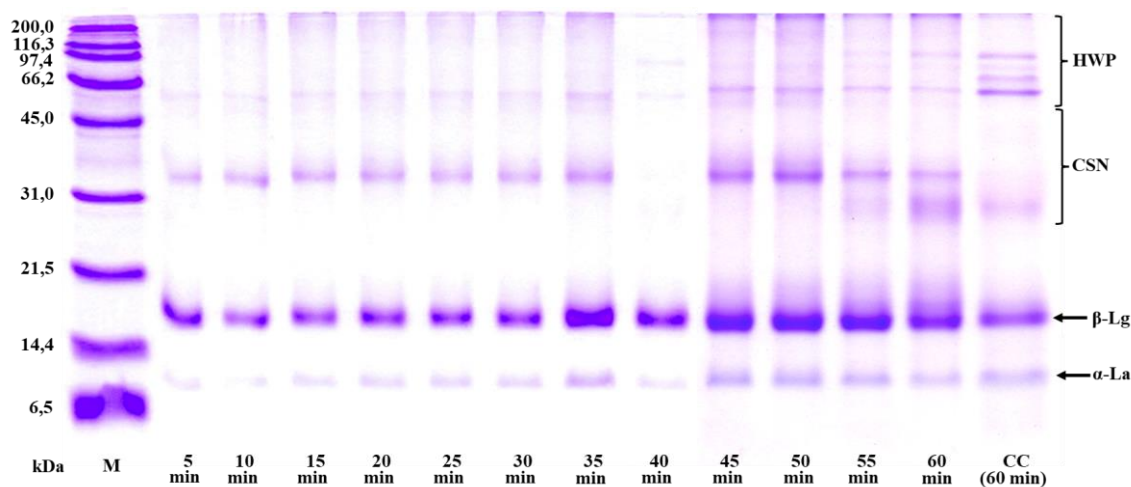


Fig. 4.46. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDP-2, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$

De menționat, că o cantitate mai sporită de HWP (30,49%) se înregistrează în faza spumoasă la 60 min de tratare, cel mai probabil grație forțelor arhimedice la flotarea ionică. În faza lichidă - conținutul CC, se înregistrează acumularea HWP din CPM pe durata procesării, fiind înregistrat un conținut de 23,15%, și nu a fost posibilă „trecerea” lor în faza spumoasă, pe motiv că se sedimentează sub formă de agregate (Fig. 4.46, 4.47).

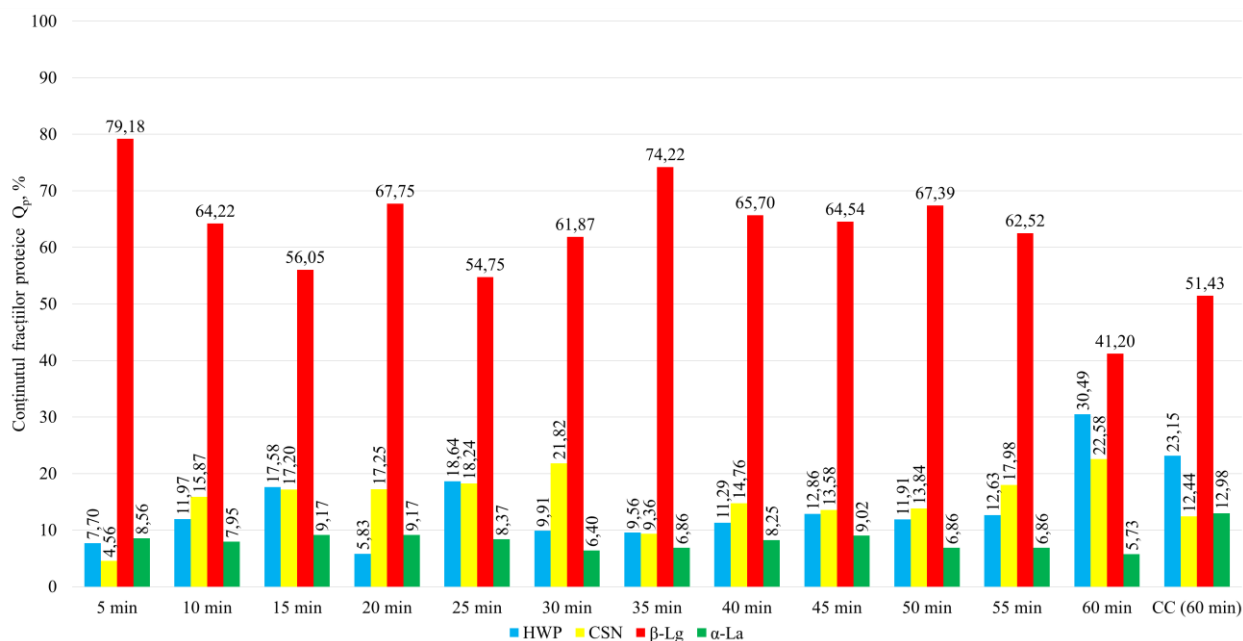


Fig. 4.47. Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$

Conținutul total de proteine solubile (Q_s , %) (Fig. A3.5), extrase din CPM obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$, cu soluția tampon pH 8,0, este relativ mic, ceea ce indică la o mineralizare intensă a CPM, ce influențează la rândul său recuperarea cantitativă a fracțiilor proteice majore în concentrate (Fig. A4.5).

Extragerea neomogenă este cauzată atât de forma geometrică a electrolizorului EDP-2, cât și debitul LC și LA. Consumul specific de energie sumar pe o unitate de volum este mai mare comparativ cu EDC-3, ce diminuează energo-eficiența utilizării acestui tip de electrolizor (carcasă sub formă de paralelipiped) în regim continuu de procesare (Fig. 3.15).

4.1.2.2. Fraționarea proteinelor serice la electroactivarea în regim continuu de refulare a zerului în electrolizorul EDC-3

Electroactivarea în regim continuu de refulare a ZCMP și a lichidului anodic, în electrolizorul cu carcasă semicilindrică EDC-3 la $j=20\text{mA/cm}^2$ a permis obținerea a două concentrate CPM_1 și a CPM_2 din minutul 20 de procesare.

Analiza SDS-PAGE 15% a proteinelor solubile extrase cu soluția tampon pH 8,0, din concentratele recuperate la electroactivarea ZCMP, în regim continuu, denotă o extragere procentuală (Q_p , %) intensă a β -Lg din primele 5 minute de procesare (circa 77%), ce descrește neuniform spre finele tratării. Conținutul de α -La, invers, este mai mare spre finele electroactivării (circa 66% la 55 min procesare). Același caracter de extragere a fracțiilor majore se menține și în CPM₂, unde recuperarea β -Lg descrește ușor, iar cea a α -La sporește spre finele electroactivării, îmbogățind diferențiat concentratele proteice. Extragerea HWP este neuniformă cu caracter ascendent (7-21%) spre finele procesării. Recuperarea CSN este minoră și neomogenă, cantitatea procentuală a lor fiind relativ mai mare în CPM₂ comparativ cu CPM₁ (Fig. 4.48, 4.49).

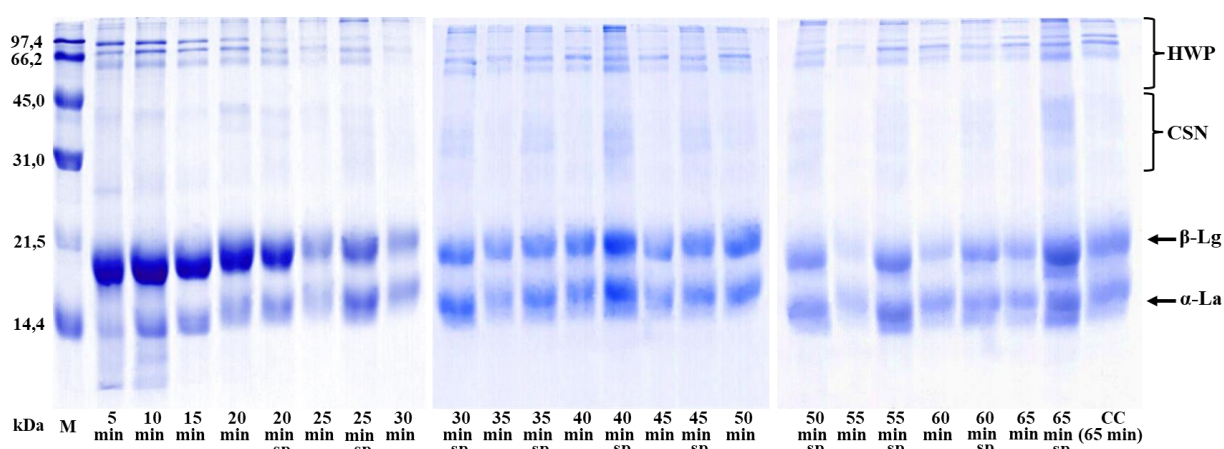
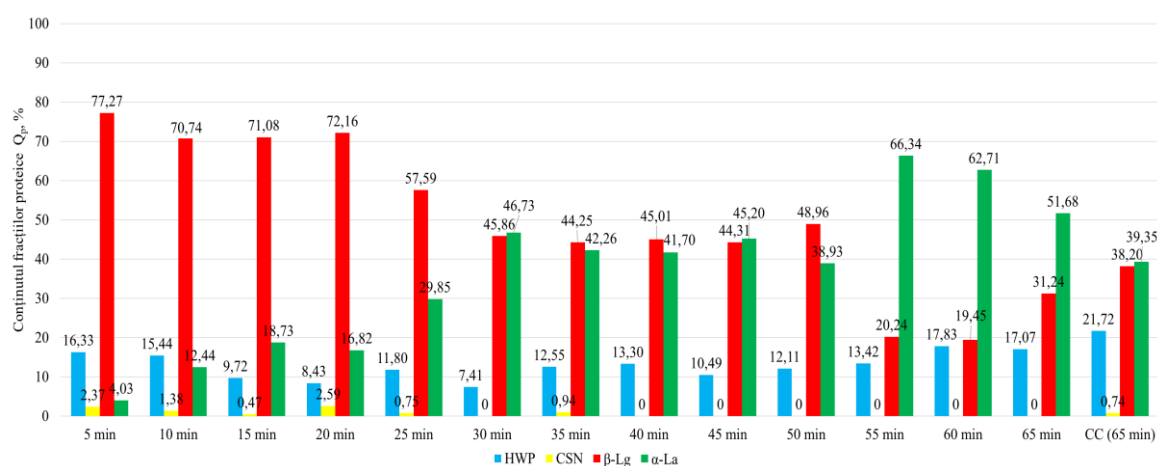
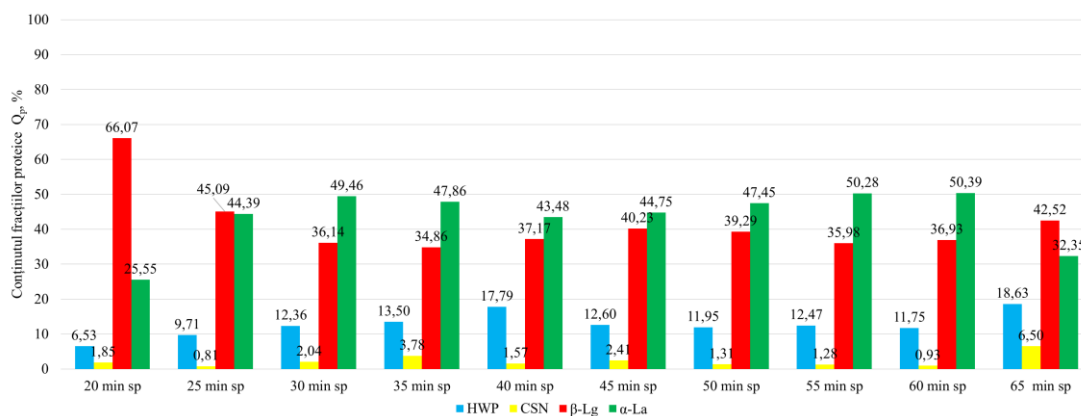


Fig. 4.48. SDS-PAGE 15% a CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-3, regim continuu $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$



A – Recuperarea Q_p ,% fracțiilor proteice în CPM₁



B – Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM₂

Fig. 4.49. Recuperarea Q_p , % fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-3, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$, A – CPM₁; B – CPM₂

Variația cantitativă Q_p , mg/gCPM a recuperării fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-3, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$ păstrează dinamica extragerii fracțiilor proteice majore, descreșterea cantitativă a β -Lg și acumularea α -La spre finele electroactivării (Fig. 4.49 A și B, A4.6 A, B). α -La se extrage mai mult în CPM₂, comparativ cu CPM₁ începând cu 20 min până la 55 min procesare. Ulterior acumularea ei este mai intensă în CPM₁. Recuperarea mai intensă a α -La atât în CPM₁, cât și în CPM₂ este condiționată și de fluxul mare de Ca^{2+} , ce migrează din CA și contribuie la „captarea” α -La atât datorită afinității ei față de ionii de Ca^{2+} , cât și de „eliberarea” ei din complexul enzimatic *lactose syntase* în procesul izomerizării lactozei în lactuloză, ce are loc simultan.

Extragerea maximă în primele 5 min a β -Lg poate fi explicată prin sedimentarea intensă în pI al său (pI pentru β -Lg – 5,14-5,49), unde proteina solubilă (Q_s , %), extrasă din CPM, colectat la 5 min de electroactivare, este cea mai înaltă (circa 78%), iar valorile pH la această durată de tratare constituie – 5,12- 5,20, fiind extrem de instabile (Fig. A3.6A). În continuare valorile pH denotă o creștere în limitele 9,82-11,24 pe durata procesării. Spre finele acestui proces (min 50) se remarcă, însă, o descreștere a indicilor pH (Fig. 3.16A), ceea ce denotă atât despre necesitatea reglării debitului în dependență de refularea LC și LA, cât și despre ajustarea intensității curentului electric pentru menținerea stabilității procesului.

Variația cantității sumare de CPM extrase la electroactivarea ZCMP în regim continuu de tratare la densitatea curentului electric 20 mA/cm^2 demonstrează rentabilitatea utilizării electrolizorului cu diafragmă EDC-3, ceea ce permite obținerea unei cantități mai mari de CPM la un consum specific de energie pe o unitate de volum mai mic (Fig. 3.20).

Electroactivarea zerului în regim periodic și continuu a permis înțelegerea acestui proces din aspectul cercetării extragerii fracțiilor proteice majore în CPM, influenței tuturor parametrilor

electrici, termici, fizico-chimici și biochimici, parametrilor constructivi/geometrici la electrofracționarea zerului pentru ajustarea procedurii la scară industrială.

4.2. Aspectele de formare a complexelor proteice la electroactivarea zerului

Electroactivarea zerului este însoțită de mai multe procese, influențate de diverși factori ce determină formarea complexelor proteice.

Starea coloidală a zerului, este menținută de proteinele serice, înconjurate de membrana apoasă. La electroactivare acest înveliș hidratant se distruge, ca urmare a măririi concentrației saline atât datorită conținutului mineral al fiecărui tip de zer, cât și a ionilor de Ca^{2+} , ce migrează din celula anodului prin membrana eterogenă MK-40, cauzând salinizarea proteinelor, ce este însoțită de înspumarea intensă a mediului prelucrat.

Pe de altă parte, s-a stabilit că la electroactivare în CC are loc disocierea apei și ca rezultat acumularea și degajarea ionilor de hidrogen la suprafața catodului, ce contribuie preponderent la flotarea ionică [16, 25]. Flotarea ionică, ce are loc concomitent, la rândul său intensifică extragerea CPM sub formă de spumă [333].

Conținutul solid inițial, în special cel proteic al tipului de zer procesat, influențează valorile pH și ale potențialului redox [33, 334, 335]. Creșterea valorilor pH la electroactivare indică despre trecerea aquacomplexurilor în hidroxocomplecși, iar valorile intens negative ale potențialului redox relevă despre faptul, că zerul activat trece printr-un șir de stări metastabile, caracterizate de prezența reductanților supraactivi. După electroactivare, zerul își menține starea metastabilă, pe durata stocării, demonstrată de variația valorilor pH și a potențialului redox în relaxare, până la atingerea echilibrului termodinamic [33].

Inițial, proteinele serice ale zerului au proprietăți amfotere (determinate de grupele carboxilice $-\text{COOH}$ și amino grupele $-\text{NH}_2$), activarea cărora, provoacă mișcări oscilatorii în CC, ce duc la diferite agregări proteice și extragerea diferitor fracții la anumite condiții de electroactivare [329, 330].

Sedimentarea proteinelor în punctul izoelectric (pI), este condiționată de creșterea valorilor pH în CC, atât datorită acumulării grupelor hidroxil (OH^-) în urma disocierii apei, cât și activării radicalilor laterali hidrofilici a aminoacizilor, în special a grupelor amine [324].

Capacitatea electrolizatoarelor cercetate, dimensiunile CC, debitul LC și LA, regim periodic sau continuu de procesare, tipul zerului tratat, asigură condiții diferite de atingere a pI, respectiv, sedimentarea anumitor fracții, ce se extinde în timpul procesării [324].

Formarea compușilor proteici înalt moleculari are loc, deseori, prin agregarea proteinelor cu diferită masă moleculară la activarea grupelor sulfhidrilice ($-\text{SH}$) cu formarea punților

disulfidice (S-S). Agregarea are loc treptat pe măsura activării grupelor sulfhidrilice de la exteriorul globulei spre interiorul ei, provocând desfășurarea globulelor [44, 329].

Extragerea cazeinatelor se datorează prezenței fosfat-cazeinatelor de calciu unde fosfatul de calciu coloidal formează agregate cu cazeinatul de calciu, prin punți intermoleculare de calciu – -R-Ca-R-. Se presupune, că la formarea punților structurale (între doi radicali de fosfoserină) pot participa și ionii de hidrofostat de calciu sau dihidrofostat de calciu [336].

4.2.1. Extragerea β -lactoglobulinei la electroactivarea zerului

β -Lactoglobulina, reprezintă fracția proteică majoră a zerului și constituie 50% din proteinele zerului și 12% din conținutul proteic total al laptelui. β -Lg se află sub formă de dimer în condiții fiziologice, după cum a fost menționat în capitolul 1, tinde spre echilibru sub formă monomerică, ceea ce permite transformarea dimerului în monomeri nativi în anumite condiții când concentrația β -Lg și puterea ionică este joasă la valorile pH-ului mai mic de 7,0. La pH caracteristic laptelui, β -Lg există sub formă de dimer, pe de altă parte, pI al β -Lg are valorile 5,14-5,49, ce asigură sedimentarea ei în pI.

Interacțiunea grupelor sulfhidrilice SH libere cu punțile S-S ale proteinelor ce conțin cisteină, precum β -Lg, k-caseina (k-CSN) și BSA duce la formarea complexelor proteice cu mase moleculare diferite. Acest proces de agregare a proteinelor depinde de condițiile de încălzire, de compoziția proteică și deseori este ireversibil [119].

Boye et al (1996) confirmă că la pH între 3,7 și 6,5 dimerul β -Lg reversibil asociază în octamer. A fost stabilit că β -Lg poate exista sub formă de agregate tetramerice, octamerice și multimerice în diverse condiții ale mediului procesat [84, 91].

O altă ipoteză este prezentată de Mulvihill și Donovan (1987), ce au presupus că agregarea proteinelor din zer, care în cea mai mare parte sunt prezentate de către β -Lg, implică două etape de bază: în prima etapă are loc desfăcerea (unfolding) structurii inițiale împachetate (folding) a β -Lg globulare, iar în a doua etapă – asocierea moleculelor despachetate și formarea ireversibilă a complexelor proteice.

Astfel, electroactivarea asigură, practic, toate condițiile de formare a complexelor proteice conform mecanismelor descrise în capitolul 1.

β -Lg ca fracția majoră din conținutul proteic al zerului, conform SDS-PAGE 15% se extrage maxim din primele minute de procesare și scade neuniform pe durata tratării. Există diferențe în gradul de recuperare a β -Lg în CPM în funcție de tipul zerului procesat, de configurația electrolizorului și de regimul de procesare.

S-a constatat o extragere rentabilă a β -Lg la electroactivarea diferitor tipuri de zer la un regim de $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ cu utilizarea electrolizoarelor testate. Inițial la tratarea în regim periodic în electrolizorul sub formă de paralelipiped EDP-2 la $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ a ZCMP a fost posibilă recuperarea a circa 70% de β -Lg (Fig. 4.8). Ulterior, optimizarea parametrilor constructivi a electrolizorului EDC-3, precum și a suprafeței de activare, în construcția electrolizorului EDC-pilot a permis de a majora gradul de extragere a β -Lg în CPM la electroactivarea ZCÎP, ce a atins valori de circa 80-90% la un consum specific de energie pe o unitate de volum (A_{VS} , $W \cdot h/\text{mL}$) mai redus (Fig. 4.24).

La tratarea în regim continuu, extragerea β -Lg este maximală (circa 75-79%) pe toată durata de procesare a ZCMP cu utilizarea electrolizorului EDP-2 (Fig. 4.47).

Electroactivarea în regim continuu de refulare a ZCMP în EDC-3 permite recuperarea maximă a β -Lg în primele 25 min de tratare și scade spre finele procesării (Fig. 4.49, 4.50).

Capacitatea mai mare de procesare a EDC-3 permite fracționarea proteinelor serice a zerului și îmbogățirea predeterminată a CPM cu anumite fracții proteice.

4.2.2. Extragerea α -Lactalbuminei la electroactivarea zerului

Proteina α -La, cunoscută cu masa moleculară de 14,2 kDa și ca proteină reglatoare a complexului enzimatic *lactose syntase*, are proprietăți acide, afinitate înaltă față de ionii de Ca^{2+} și alți cationi bivalenți. Aceste proprietăți explică eventualele mecanisme de agregare moleculară la care participă α -La.

S-a stabilit că legarea ionilor de Ca^{2+} de α -La, accelerează rata de repliere a α -La și formarea „corectă” a punților disulfidice pe parcursul asocierii cu alte proteine denaturate [98, 134-136]. În condiții de temperaturi ridicate, α -La în prezența a β -Lg sau BSA, care conțin grupe SH libere, formează oligomeri de tipul: β -Lg - α -La, α -La - BSA, inclusiv și α -La - α -La [137]. Un rol important în formarea oligomerilor, în special de tipul α -La - α -La revine reacțiilor de schimb -SH/S-S intermoleculare, în cazul când α -La nu are grupe sulfhidrilice libere [126, 138]. Creșterea valorilor pH generează condiții de recuperare a α -La în CPM în pI.

Prezența α -La în complexul *lactose syntase*, ipotetic, explică extragerea acestei proteine în CPM spre finele procesării, timp ce coincide cu izomerizarea mai intensă a lactozei în lactuloză, după mecanismul regruparea Amadori. Despre aceasta denotă datele obținute la electroactivarea zerului ZCSP în electrolizorul EDP-2, regim periodic de $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$, care indică o extragere de circa 70% a α -La în CPM. Probabil, parametrii menționați creează condiții favorabile de „eliberare” a α -La din complexul *lactose syntase* și de „captare” a ei în CPM (Fig. 4.14, 4.15).

Extragerea mai mare a α -La în CPM din primele minute de procesare în electrolizorul cu diafragmă, cu parametri tehnici optimizați – EDC-pilot poate fi explicată de faptul că acest tip de electrolizor la electroactivarea ZCSP la $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$, regim periodic, permite mărirea suprafeței de activare, intensificând astfel interacțiunile inter- și intramoleculare și extragerea mai intensă a α -La din primele minute de electroactivare (circa 90%), fiind implicate, totodată, ambele mecanisme de izomerizare a lactozei în lactuloză: mecanismul LA-transformarea și regruparea Amadori (Fig. 4.43). Electroactivarea ZCMP în EDC-pilot, în regim periodic, a permis, „*eliberarea*” α -La din complexul *lactose syntase* și „*captarea*” α -La din primele minute de procesare, influențată și de cantitatea sporită a ionilor de Ca^{2+} , ce migrează din CA și formează un complex cu lactuloza izomerizată (Fig.4.37- 4.39) [48, 69].

Electroactivarea ZCMP, regim continuu, în electrolizorul EDC-3, permite îmbogățirea CPM cu α -La spre finele procesării, datorită atât capacității mai mari de tratare a acestui electrolizor, cât și de migrarea intensă a ionilor de Ca^{2+} din CA (Fig. 4.49).

4.2.3. Extragerea cazeinelor la electroactivarea zerului

Patru tipuri diferite ale cazeinelor (CSN) – κ , α_{s1} , α_{s2} și β , sunt determinate de modificările post-tranșlaționale ale lor ca rezultat al fosforilării resturilor de seril și rareori treonil, ceea ce le caracterizează ca fosfoproteine, capabile de asocieri complexe supramoleculare, numite micelii de cazeină (în condițiile biologice ale laptelui) [103]. În unele cazuri au fost identificate urme de γ -cazeină care apar în mod natural din cauza proteolizei limitate a β -cazeinei de către plasmină. Unele tipuri (în special α_{s2} -cazeina) au un număr variabil de reziduuri de fosfoseril, iar κ -cazeina conține un singur rest fosforil și este, de asemenea, glicozilată [104, 105]. CSN au diferite regiuni hidrofobe și hidrofile de-a lungul lanțului proteic [106].

Cazeinele - α_s și β au un grad mai mare de fosforilare, sunt sensibile la sărurile de calciu, precipitând la excesul ionilor de Ca^{2+} . κ -Cazeinele sunt glicoproteine și au doar o grupă fosfoserină, sunt stabile în prezența Ca^{2+} , ceea ce permite protejarea altor cazeine de precipitare și stabilizarea micelii de cazeină. CSN sunt foarte sensibile la variația pH și precipită activ în pI al său [107].

Toate tipurile de zer înainte de electroactivare au fost separate de „praful de cazeină”, însă o parte din CSN rămân totuși în zer. Proprietatea lor de a precipita în pI al său și sensibilitatea sporită la prezența ionilor de Ca^{2+} , permite extragerea CSN la electroactivarea diferitor tipuri de zer. În mare parte cazeinele se extrag sub formă de fosfat-cazeinate de calciu. La electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare au fost identificate 2-3 fracții cu masele moleculare 32-50 kDa, ce coincide cu greutatea moleculară a unor CSN (Fig. 4.1, 4.2).

Extragerea CSN este mai intensă la procesarea în electrolizoarele cu carcasă sub formă de paralelipiped EDP-2 și EDP-4 atât în regim periodic (Fig. 4.8, 4.10, 4.12, 4.17, 4.29, 4.21), cât și în regim continuu EDP-2 (Fig. 4.47). Cel mai intens CSN se extrag la tratarea ZCÎP, care inițial are un conținut relativ sporit al lor, de circa 18%. La electroactivare au fost înregistrate circa 29,03% de extragere a CSN în CPM la procesarea ZCÎP în EDP-2, $j=20\text{mA/cm}^2$.

4.2.4. Extragerea proteinelor înalt moleculare la electroactivarea zerului

Proteine cu masă moleculară mare (HWP), în care au fost identificate 2-5 fracții cu mase moleculare (MM) între 54-249 kDa, includ albumina serică bovină (BSA) cu MM 66 kDa, lactoperoxidaza (LP) cu MM 78 kDa și lactoferină (LF) cu MM 80 kDa precum și complexe proteice cu masa moleculară mare de circa 200-249 kDa.

BSA este o proteină formată din 582 de resturi de aminoacizi, masa moleculară fiind de 66,267 kDa. Are un conținut mic de triptofan și metionină și un conținut mare de cisteină și aminoacizi ce poartă sarcină: acizii glutamic și aspartic, lizină și arginină [100]. BSA ca și β -Lg are 1 grupă SH liberă (Cys34) și 17 legături S-S [101]. Prezența grupelor libere -SH în BSA și β -Lg este factorul principal pentru auto-inițierea reacțiilor de interschimb -SH/S-S [152].

Lactoferina (LF), este o glicoproteină cu MM 80 kDa, care leagă fierul, se conține în special în laptele matern la subiecții umani (circa 17 %) și în laptele bovinelor (1-1,7%) [112].

Lactoperoxidaza (LP) este o glicoproteină de 78 kDa, cu funcții de enzimă oxidoreductazică, ce aparține familiei peroxidazelor, se găsește în laptele mamiferelor, inclusiv la om. LP se caracterizează prin activitate maximă (în lapte) la pH 6,0 și prin stabilitate termică ridicată [87, 115-117].

În conformitate cu datele obținute, cea mai mare cantitate de HWP a fost identificată în ZCÎP inițial (circa 24%) (Fig. 4.2). HWP se extrag mai intens în primele minute de procesare în faza lichidă (conținutului CC), întrucât din cauza că MM mai mari a lor, această fracție proteică se extrage mai lent în faza spumoasă și se sedimentează în faza lichidă. De exemplu, la electroactivarea ZCÎP, EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$ a fost documentată recuperarea lor în CPM în proporție de circa 33% (Fig. 4.4).

Modificarea regimului de procesare – $j=20\text{mA/cm}^2$, dar în aceleași condiții (ZCÎP, EDP-2, regim periodic) determină diminuarea conținutului acestei fracții proteice (de 2 ori -12%), ceea ce denotă despre participarea intensă a HWP la formarea compușilor proteici cu masă moleculară mare, imposibil de identificat cu SDS-PAGE 15%.

Pe de altă parte, la electroactivarea altui tip de zer – ZCSP, în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$, HWP nu se extrag, ceea ce confirmă participarea lor la agregarea intensă a proteinelor și formarea compuşilor înalt moleculari prin interacțiunea -SH/-S-S- (Fig. 4.14).

Procesarea în EDP-4 atât a ZCMP, regim periodic, $j=10$ și 20mA/cm^2 , cât și a ZCÎP, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$, a evidențiat extragerea intensă a HWP practic pe toată durata procesării, cu excepția tratării ZCMP la $j=20\text{mA/cm}^2$, condiții în care, la 15 min de electroactivare, nu a fost observată extragerea HWP în faza spumoasă. În faza lichidă (ce corespunde conținutului CC) a fost înregistrată recuperarea a circa 19% a fracției HWP, ceea ce confirmă implicarea lor în formarea unor complecși proteici înalt moleculari, care nu pot fi detectați prin metoda electroforetică SDS-PAGE 15% (Fig. 4.17, 4.19, 4.21).

Electroactivarea diferitor tipuri de zer în electrolizoarele cu carcasă semicilindrică EDC-3 și EDC-pilot, unde concentrația ionilor de Ca^{2+} , ce migrează din CA este mult mai mare, comparativ cu electrolizoarele cu carcasă sub formă de paralelipiped (EDP-2, EDP-4), relevă o extragere mai intensă, de circa 30-32% a HWP, spre finele procesării zerului ZCSP, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$ (Fig. 4.43).

Tratarea în regim continuu în electrolizoarele de tip – EDP-2 și EDC-3, permite extragerea mai mare a HWP (Fig. 4.47, 4.49). Examinarea electroforegramelor (Fig. 4.46), ce corespunde electroactivării ZCMP în EDP-2, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$, indică extragerea intensă a acestei fracții proteice în faza lichidă (conținutul CC), ce se explică prin faptul că HWP, datorită masei moleculare mari, nu pot fi „capturate” la flotarea ionică și nu trec în faza spumoasă, dar se sedimentează în faza lichidă. Analiza gelurilor electroforetice (Fig. 4.48), ce corespunde electroactivării ZCMP în EDC-3, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$, indică prezența HWP practic în toate CPM extrase.

4.2. Valoarea biologică a concentratelor proteice minerale obținute la electroactivarea zerului

Conținutul aminoacizilor esențiali și neesențiali în proteinele serice ale zerului este mai mare comparativ cu fracția proteică majoră a laptelui – cazeina, ceea ce conferă PSZ o valoare biologică și nutritivă ridicată și un spectru divers de aplicativitate.

Respectiv, valoarea biologică a CPM, obținute la electroactivarea ZCÎP și ZCMP în electrolizorul EDP-4, la $j=10-20\text{mA/cm}^2$, în regim periodic, $V/S = 1,0\text{ mL/cm}^2$, a fost determinată în baza conținutului aminoacizilor în probele colectate la fiecare 5 minute.

Toți aminoacizii proteinogenici, în funcție de semnificația biologică sau fiziologică, sunt clasificați în esențiali și neesențiali. Aminoacizii esențiali sau indispensabili (AAE) sunt cei care

nu se formează (sintetizează) în organism și, deci, aportul lor este obligatoriu prin alimente. În zer, în timpul electroactivării, au fost identificați toți cei zece aminoacizi esențiali. Aminoacizii esențiali universali sunt: Val, Leu, Ile, Thr, Met, Lys, Phe, Trp, His și Arg. În unele cazuri Arg și un alt aminoacid proteinogenic Tyr pot fi considerați condițional esențiali, întrucât rolul lor fiziologic depinde de vârstă și de starea organismului. Restul aminoacizilor Ala, Arg, Asp, Cys, Glu, Gln, Gly, Pro, Ser, Tyr, Asn sunt neesențiali [337].

Variația conținutului aminoacizilor liberi totali, esențiali și neesențiali la electroactivarea ZCÎP și ZCMP în electrolizorul EDP-4, la densitatea curentului $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ este reprezentată în Fig. 4.50 (A și B) [338, 339]. S-a constatat că la electroactivarea ZCÎP o migrație mai mare a AAE are loc în min 10, 15, 25, 30 de tratare, iar a ZCMP – în min 20 și 25 a procesului. Respectiv putem presupune că CMP obținute în perioadele de timp menționate sunt mai valoroase d.p.d.v. biologic, întrucât au un conținut mai mare de AAE.

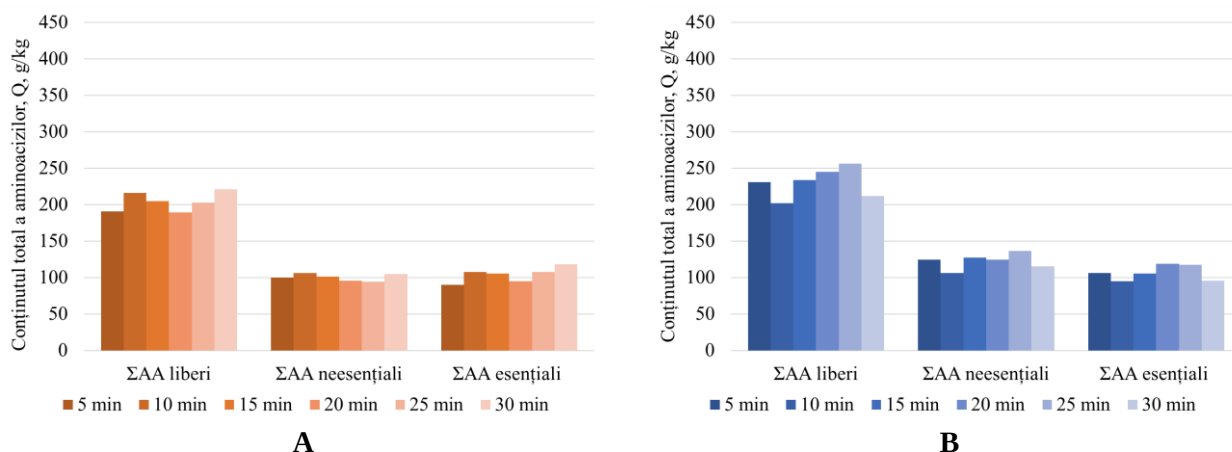


Fig. 4.50. Variația conținutului total a aminoacizilor liberi, aminoacizilor neesențiali și esențiali la electroactivarea la electrolizorul EDP-4 a ZCÎP (A) și ZCMP (B) în regim periodic, la densitatea curentului $j=10\text{mA/cm}^2$

Modificarea conținutului aminoacizilor liberi totali, esențiali și neesențiali în timpul electroactivării ZCÎP și ZCMP în electrolizorul EDP-4, la densitatea curentului $j=20\text{mA/cm}^2$ este reprezentate în Fig. 4.51 (A și B) [338, 339]. Modificarea regimului de procesare a determinat unele particularități ale fluxului de AAE în CPM, și anume: în ZCÎP maximum de AAE a fost înregistrat în CMP colectat în min 10 al tratării, iar în ZCMP – în conținutul CC.

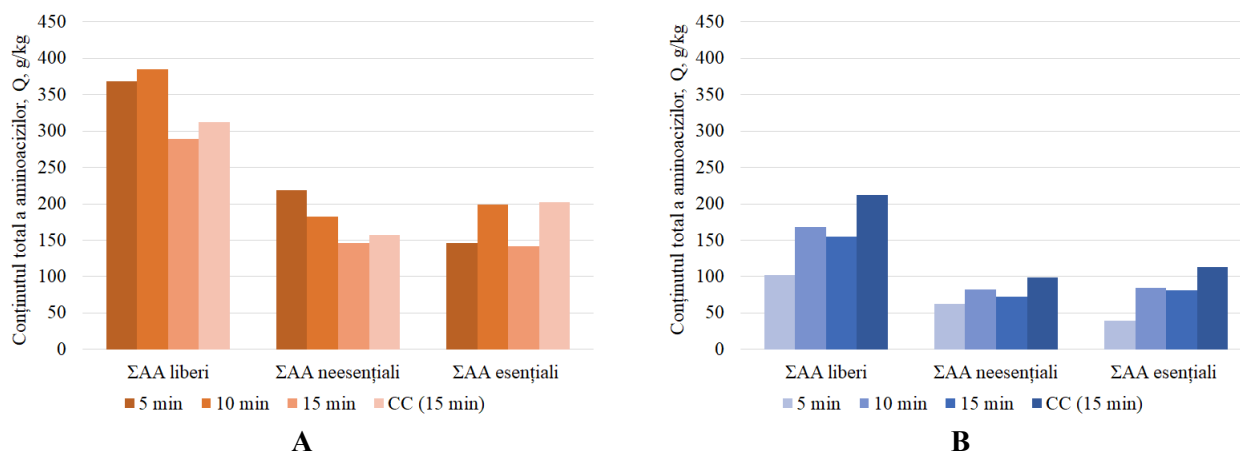


Fig. 4.51. Variația conținutului total a aminoacizilor liberi, aminoacizilor neesențiali și esențiali la electroactivarea în electrolizorul EDP-4 a ZCÎP (A) și a ZCMP (B) în regim periodic, la densitatea curentului $j=20\text{mA/cm}^2$

Astfel, electroactivarea zerului de diferite tipuri permite îmbogățirea CPM cu aminoacizi esențiali, iar nivelul migrării aminoacizilor fie esențiali sau neesențiali în CPM variază în funcție de timpul de procesare și densitatea curentului. Aceste investigații pot fi promițătoare în direcția obținerii CPM cu conținut și spectrul de aminoacizi dorit prin aplicarea diferiților parametri (regimuri) de electroactivare a zerului [340].

4.3. Elaborarea electrolizorului cu fisuri

Rezultatele cercetărilor privind stabilirea factorilor, ce influențează electroactivarea zerului, înțelegerea proceselor fizico-chimice și biochimice ce au loc la trecerea curentului electric printr-un lichid cu structura biologică complexă cum este zerul, a permis să elaborăm principiile [318, 341-343] și schema constructivă a unui "Electrolizor cu fisuri" cu carcasă semicilindrică, adaptat particularităților și cerințelor tehnologice ale procesării produselor lactate secundare cu extragerea concentratelor proteice minerale și izomerizarea simultană a lactozei în lactuloză [238]. Acest electrolizor, numit "Electrolizor cu fisuri" (Fig. 4.52), destinat procesării zerului în regim continuu, are carcasă semicilindrică cu diafragmă, cu următoarele elemente de structură: carcasa dielectrică (1) cu celulele anodului (2) și catodului (3), membrana (4), electrozii (5) și (6), ventilele de admisie (7) și evacuare (8) ale lichidului anodic, ventilele de admisie (9) și evacuare (10) a zerului. Carcasa dielectrică (1) se confecționează sub formă de jgheab pe suprafața interioară a căruia se fixează catodul (5). În partea de jos a carcasei sunt instalate ventile pentru admisia uniformă a zerului inițial (9).

Pe părțile laterale ale carcasei sunt fixate colectoarele (11) pentru evacuarea spumei. Anodul (6) are formă de semicilindru (13) cu pereții laterali alungiți, este fixat pe arborele tubular (12) prin care trece lichid anodic.

Pe generatoarea cilindrului, partea exterioară, sunt fixate nervuri (14), perforate longitudinale și transversale, confecționate din material dielectric. Arborele tubular (12) este separat în două părți. Una din ele - unită cu ventilul (7) de admisie a lichidului anodic inițial și echipată cu țevi radiale (15), care comunică cu celula anodului.

Altă parte este unită cu ventilul (8) de evacuare a lichidului anodic și echipată cu țevi radiale, care comunică cu celula anodului. Membrana (4) a electrolizorului divizează celula anodului de cea a catodului.

Pentru menținerea temperaturii optime a procesului electrolizorului cu diafragmă și carcasă, poate fi echipat cu cămașă de răcire (18) prin care este admis lichidul de răcire, având ventil de admisie (16) și ventil de evacuare a lui (17).

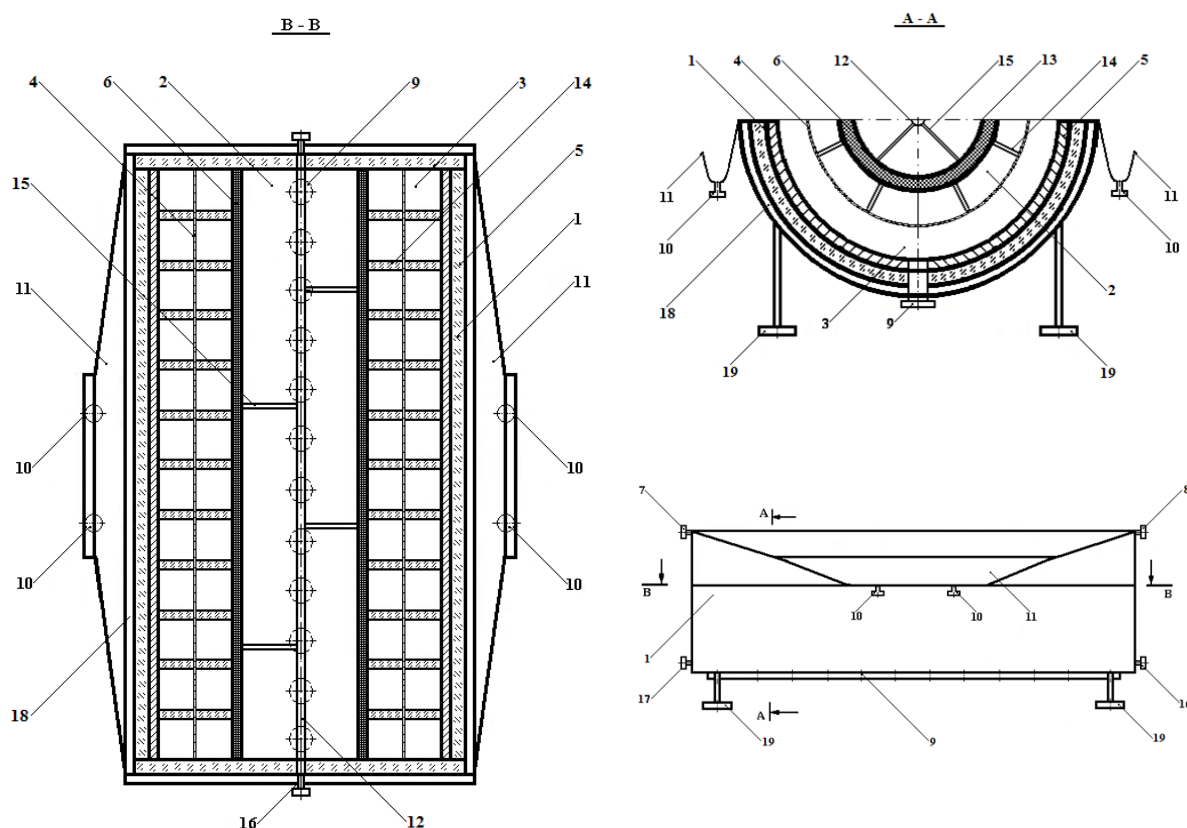


Fig. 4.52. Schema Electrolizorului cu fisuri:

1 - carcasă dielectrică; 2 - celula anodului; 3 - celula catodului; 4 - membrană; 5- catod; 6 - anod; 7 - ventil de admisie a lichidului anodic; 8 - ventil de evacuare a lichidului anodic; 9- ventil de admisie a zerului inițial; 10 - ventil de evacuare a zerului prelucrat; 11 - colector pentru evacuarea spumei; 12 - arbore tubular; 13 - cilindru pentru fixarea anodului ; 14 - nervuri perforate; 15 - țevi radiale; 16 - ventil de admisie a lichidului de răcire; 17- ventil de evacuare a lichidului de răcire; 18 - cămașă de răcire; 19 – suporturi de susținere.

Electroactivarea zerului este însoțită de înspumarea intensă, ce denotă salinizarea proteinelor și formarea compușilor proteici. Spuma cu zerul prelucrat ajunge în colectorul (11) și prin ventilul (10) se evacuează din electrolizor.

Cercetările anterioare au evidențiat eficiența utilizării membranei eterogene ion selective cationice MK-40, ce are o conductibilitate sporită și nu necesită regenerarea ei.

Electrolizorul cu fisuri (Fig. 4.52) funcționează în felul următor. Lichidul anodic inițial se refulează în electrolizor prin ventilul (7), arborele tubular (12) și țevile radiale (15), trece prin celula anodului (2), de-a lungul cilindrului prin perforația nervurilor (14) și se evacuează în partea opusă a cilindrului prin țevile radiale (15), arborele tubular (12) și ventilul (8). Zerul inițial prin ventilul (9) se refulează uniform de-a lungul carcasei (1) în celula catodului (3).

Electrolizorul cu fisuri și carcasă semicilindrică a fost elaborat pentru electroactivarea diferitor medii disperse, în special a zerului, ce prevede procesarea în regim continuu, mărirea suprafeței de activare, excluderea zonelor „moarte”/neeficiente și adaptarea capacității de lucru atât în condiții de laborator, cât și industriale.

4.4. Schema tehnologică a procesului de obținere a concentratului proteic mineral și a zerului deproteinizat

Electroactivarea zerului prevede extragerea concentratelor proteice minerale și izomerizarea simultană a lactozei în lactuloză, ce se conține în zerul deproteinizat, permite reducerea sau excluderea completă a consumului de reagenți chimici, reducerea emisiilor în soluții, îmbunătățirea calității produselor finale, reducerea duratei de prelucrare, mărirea eficienței și simplificarea proceselor tehnologice. Astfel, electroactivarea reprezintă o tehnologie înalt-eficientă și ecologic pură, utilizată la procesarea mediilor biologice. Schema tehnologică a procesului de obținere a concentratelor proteice minerale și a zerului deproteinizat, ce conține lactuloză izomerizată, este prezentată în Fig. 4.53 și include operațiile:

- 1. Colectarea,** zerul obținut după fabricarea brânzeturilor sau cașcavalului este colectat în recipiente speciale;
- 2. Răcirea zerului** până la 5-10°C, se efectuează pentru oprirea activității bacteriologice și excluderea denaturării termice a proteinelor serice la electroactivare;
- 3. Electroactivarea zerului** se efectuează la densitatea curentului electric 10-20mA/cm², regim periodic/continuu de refulare a lichidului de lucru și a celui secundar;
- 4. Separarea zerului deproteinizat de concentratele proteice minerale** se realizează prin centrifugare/separare;
- 5. Uscarea concentratelor proteice minerale** prin liofilizare evitând, astfel denaturarea termică a proteinelor, obținând o calitate mai bună a produselor finale;
- 6. Condensarea zerului deproteinizat,** se realizează prin evaporare;

7. Ambalarea și etichetarea produselor finale. CPM sub formă de pulbere sunt ambalate în recipiente din plastic hidrofobizat. Zerul deproteinizat este dozat în recipiente opace.

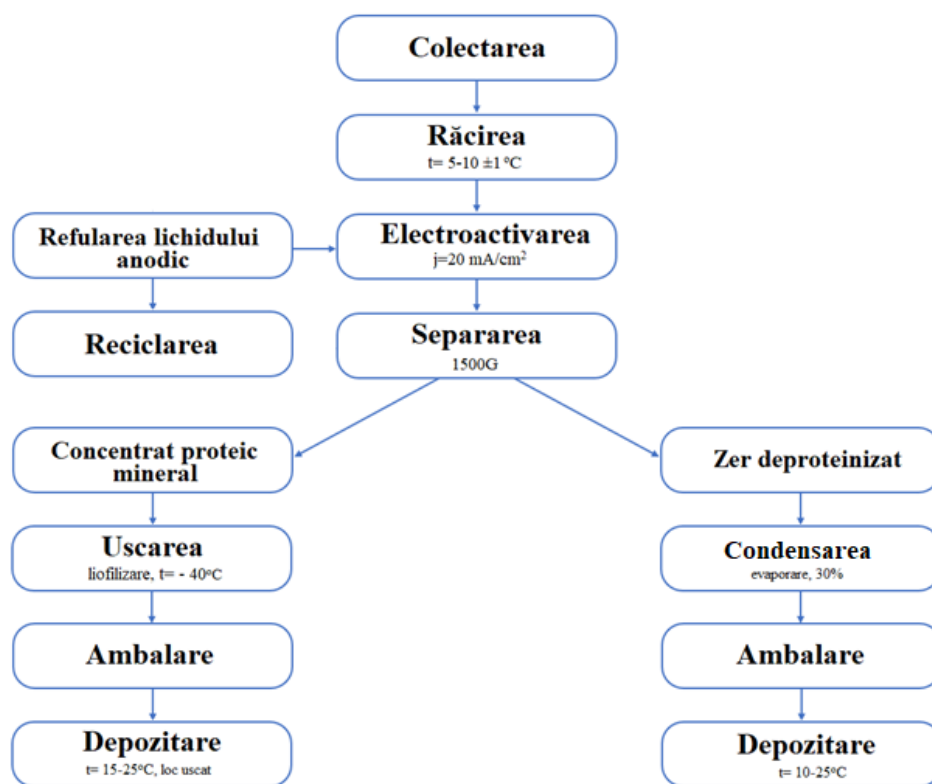


Fig. 4.53. Schema-bloc de fabricare a concentratului proteic mineral și zerului deproteinizat, ce conține lactuloză izomerizată

Electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare cu diferiți parametri constructivi/geometrice, diferite regimuri de procesare (periodic și continuu de refulare a LC și LA, diferite densități a curentului electric $j = 10-20 \text{ mA/cm}^2$) a permis fracționarea proteinelor serice la electroactivare cu identificarea principalelor mecanisme de formare a compușilor proteici și extragerea lor sub formă de concentrate proteice minerale, ce are loc simultan cu izomerizarea lactozei în lactuloză.

Stabilirea parametrilor electrici, termici, fizico-chimici și biochimici optimi, identificarea parametrilor constructivi/geometrice optimi la procesare a permis elaborarea „Electrolizorului cu fisuri”, care prevede excluderea zonelor „moarte”/neeficiente și mărirea suprafeței de activare.

Concentratele proteice minerale obținute la electroactivarea zerului, sub formă de pulbere/praf, de calitate trebuie să corespundă următoarelor criterii din punct de vedere organoleptic:

Culoare: alb-crem până la gălbui deschis, uniformă; fără pete întunecate, oxidări vizibile sau nuanțe neobișnuite;

Aspect fizic: pulbere fină, omogenă, uniformă; fără aglomerări mari;

Gust: gust lactat, caracteristic zerului; fără gust amar, ars, metalic, acru excesiv sau arome străine;

Miros: proaspăt, lactat, ușor dulceag; fără miros ranced de grăsime alterată, etc.;

Textură: pulverulentă, fără aglomerări mari persistente; nu reține umezeală (umiditate perceptibilă) excesivă;

Aspect la umiditate: pulbere uscată la atingere, dacă există aglomerări acestea, trebuie să fie ușor de zdrobit; fără urme vizibile de mucegai sau alterare vizuală.

4.5. Concluzii la capitolul 4

Electroforeza SDS-PAGE 15% a proteinelor solubile (Q_s , %), preventiv, extrase cu soluția tampon pH 8,0 din CPM obținute la electroactivarea ZCÎP, ZCMP și ZCSP în diferite electrolizoare și regimuri de procesare (periodic și continuu de refulare a LC și LA, densitatea curentului 10-20mA/cm²) a evidențiat fracționarea diferențiată a proteinelor serice, identificate cu utilizarea soft-urilor *Phoretix 1D Advans* și *GelAnalyser 19.1* atât procentual Q_p , %, cât și cantitativ Q_p , mg/gCPM.

Conținutul proteic neomogen în diferite tipuri de zer inițial, influențează recuperarea proteinelor serice în CPM la diferite regimuri de procesare și electrolizoare cercetate.

Electroactivarea zerului în electrolizoarele utilizate a determinat același caracter de fracționare a PSZ în CPM, și anume: recuperarea maximă a β -Lg în primele minute de procesare, a α -La spre finele tratării, iar a HWP și CSN neuniform pe întreaga durată a procesului. Diferențe procentuale au fost relatate în funcție de tipul zerului, tipul electrolizorului, regimul de procesare (periodic sau continuu) și densitatea curentului ($j=10\text{mA/cm}^2$, $j=20\text{mA/cm}^2$).

Electroactivarea diferitor tipuri de zer în EDP-2, în regim periodic, denotă extragerea maximă a β -Lg din primele minute de procesare (circa 70%), în special din ZCMP la $j=10\text{mA/cm}^2$ și recuperarea α -La (circa 70%) din ZCSP spre finele procesării la $j=20\text{mA/cm}^2$.

Electroactivarea zerului în EDP-4, regim periodic, menține caracterul fracționării diferențiate a proteinelor serice majore în CPM – β -Lg la începutul procesării, iar α -La spre finele procesării.

Fracțiile proteice HWP și CSN, au un caracter neuniform de recuperare în CPM, cu un grad mai mare de extragere în EDP-4, comparativ cu EDP-2.

Electroactivarea diferitor tipuri de zer în electrolizorul cu carcasă semicilindrică EDC-3, regim periodic, ce are o capacitate mai mare de procesare ($V/S=2,0 \text{ mL/cm}^2$), menține caracterul electrofracționării proteinelor serice majore și permite obținerea a două concentrate proteice minerale, numite convențional – CPM_1 și CPM_2 , ce diferă prin conținutul proteic, unde CPM_2 se extrage spre finele electroactivării. Extragerea β -Lg, fracția proteică majoră din zer, este maximală (circa 77-92%) din primele minute de procesare în toate configurațiile cercetate, iar α -La are caracter ascendent de acumulare în CPM spre finele tratării.

Electroactivarea zerului în EDC-pilot, care diferă de restul configurațiilor cercetate, la regim periodic, $j=10$ și 20 mA/cm^2 rezultă cu extragerea diferențiată a fracțiilor proteice majore în funcție de zerul inițial utilizat. Procesarea zerului cu conținut înalt de proteină (ZCÎP) în EDC-pilot a permis extragerea maximă în CPM a β -Lg (circa 73-76%) în primele minute ale tratării, iar α -La (circa 48%, care are cu caracter ascendent) – spre finele procesării.

Electroactivarea zerului cu conținut mediu și scăzut de proteină – ZCMP și ZCSP în EDC-pilot a favorizat recuperarea maximă a α -La (circa 56-88%) din primele minute de procesare.

Electroactivarea în regim continuu de refulare a ZCMP în EDP-2 și EDC-3 menține caracterul stabilit de fracționare a proteinelor majore, cu următoarele particularități:

- în electrolizorul EDP-2 extragerea maximală β -Lg (50-79%) este depistată din primele minute de procesare și concentrația dată se menține stabilă pe toată durata procesării;
- în electrolizorul EDC-3 extragerea maximală β -Lg, de asemenea este maximă (circa 77%) la începutul procesului, însă, scade spre finele lui;
- atât în electrolizorul EDP-2, cât și EDC-3, α -La are caracter ascendent de acumulare în CPM (circa 66%).

Extragerea diferită și neomogenă a proteinelor serice în CPM la electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare este condiționată de proprietățile fiecărei fracții proteice în parte și de comportamentul lor la activarea electrochimică în concordanță cu aspectele de formare a complexilor proteici: flotarea ionică; salinizarea proteinelor serice; trecerea aquacomplexilor în hidroxocomplecși, și prezența stărilor metastabile pe durata stocării, ce generează multiple transformări inter- și intramoleculare; sedimentarea proteinelor serice în punctul izoelectric; agregarea proteinelor la activarea grupelor sulfhidrilice (-SH), prin interacțiunea legăturilor disulfidice (S-S); formarea fosfat-cazeinatelor de calciu.

Extragerea β -Lg în CPM are loc intens la electroactivarea diferitor tipuri de zer, din primele minute de procesare. Se presupune că agregarea are loc prin interacțiunea grupelor sulfhidrilice SH libere cu legăturile S-S ale proteinelor, ceea ce duce formarea compușilor proteici înalt moleculari atât la interacțiunile între monomerii β -Lg, cât și la implicarea k-caseinei (k-Csn) și a

BSA, prin interacțiunile -SH/S-S. Din acest motiv, β -Lg poate fi detectată ca fracție proteică în primele minute de electroactivare. Ulterior, activarea grupelor funcționale ale acestei proteine condiționează formarea legăturilor inter- și intramoleculare, ce duce la formarea compușilor cu greutate moleculară mare, ce nu pot fi detectați electroforetic cu SDS-PAGE 15 %.

Extragerea α -La, ca proteină reglatoare a complexului enzimatic *lactose syntase*, fie la începutul sau spre finele electroactivării, care coincide în timp cu izomerizarea maximă a lactozei în lactuloză (atât după mecanismul regruparea Amadori, cât și conform LA-transformării), duce la formarea unui complex al ionilor de Ca^{2+} cu lactuloza izomerizată (demonstrată la electroactivarea soluției de lactoză pură de 4%) și la „eliberarea” α -La din complexul *lactose syntase* cu recuperarea ei în CPM. Astfel s-a dovedit că concentrația ionilor de Ca^{2+} din lichidul anodic influențează extragerea α -La.

Extragerea HWP, este diferită, datorită conținutului variat a fracțiilor proteice, ce se realizează în mare parte prin agregarea -SH/S-S. Electroactivarea diferitor tipuri de zer în electrolizoarele cu carcasă semicilindrică (EDC-3, EDC-pilot), unde concentrația ionilor de calciu, ce migrează din CA este mult mai mare, comparativ cu electrolizoarele cu carcasă sub formă de paralelipiped, denotă o extragere mai intensă a HWP (circa 30-32%) spre finele procesării ZCSP în regim periodic, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$. Procesarea în regim continuu în ambele tipuri de electrolizoare (EDP-2, EDC-3)– permite extragerea intensă a HWP.

Extragerea CSN este mai intensă la procesarea în electrolizoarele cu carcasă sub formă de paralelipiped (EDP-2, EDP-4) atât în regim periodic, cât și în regim continuu. Cel mai intens CSN (circa 20-26%) se extrag la tratarea ZCMP, care inițial are un conținut sporit de CSN.

Valoarea biologică a CPM obținute la electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare este confirmată de prezența aminoacizilor atât esențiali, cât și neesențiali în toate mostrele cercetate.

Elaborarea „Electrolizorului cu fisuri” și carcasă semicilindrică va permite: reducerea consumului specific de energie pe o unitate de volum, mărirea gradului de extragere a fracțiilor proteice în CPM, prevede excluderea zonelor „moarte”/neeficiente, mărirea suprafeței de activare și creșterea ratei de izomerizare a lactozei în lactuloză.

A fost elaborată schema-bloc de obținere a concentratelor proteice minerale cu conținut diferit de proteine și a zerului deproteinizat, ce conține lactuloză izomerizată.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Conform scopului principal al lucrării, a fost cercetată electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare, ce prevede elaborarea procedeului non-rezidual, ecologic, de fracționare a proteinelor serice ale zerului la recuperarea în concentrate proteice minerale, în regim periodic și continuu de refulare a zerului și lichidului anodic, și determinată influența tuturor parametrilor constructivi/geometrici, electrici, termici, fizico-chimici și biochimici, astfel s-a constatat:

1. Recuperarea proteinelor serice în CPM la electroactivarea diferitor tipuri de zer depinde de forma geometrică, parametrii tehnici și tehnologici și capacitatea electrolizatoarelor cercetate (raportul V/S , mL/cm²). Gradul maxim de extragere a proteinelor (Q , %) se atestă la electroactivarea ZCÎP (78,61% în faza spumoasă și 78,29% în faza lichidă) și ZCMP (75,92% în faza spumoasă și 78,29% în faza lichidă) în electrolizorul cu carcasă semicilindrică EDC-3 în regim periodic de refulare a zerului ($j=10\text{mA/cm}^2$), și circa 70-74% la electroactivarea în regim continuu de refulare a ZCMP ($j=20\text{mA/cm}^2$).

2. Consumul specific de energie sumară pe o unitate de volum, A_{SV} , W·h/mL la electroactivarea zerului la diferite regimuri de procesare, depinde de volumul procesat, conținutul solid și proteic al fiecărui tip de zer, capacitatea de procesare a electrolizatoarelor și este atribuit la obținerea a două produse simultan: concentrat proteico-mineral cu diferit conținut de proteine serice și zer deproteinizat, ce conține lactuloză izomerizată și constituie 0,023 W·h/mL la $j=10\text{mA/cm}^2$ și 0,057 W·h/mL la $j=20\text{mA/cm}^2$ pentru EDC-3 la tratarea ZCÎP și ZCMP (subcapitolul 3.1.1., [324-326]). Electroactivarea în regim continuu a ZCMP, în diferite electrolizoare EDP-5, EDC-3 și EDP-2 la $j=20\text{mA/cm}^2$, determină energo-eficiența utilizării fisurilor similare EDP-5 (subcapitolul 3.2.1).

3. Temperatura în faza lichidă (t_L , °C) și spumoasă (t_s , °C) la electroactivarea diferitor tipuri de zer cu diferite electrolizoare și parametri constructivi/geometrici la diferite regimuri de procesare nu depășește valorile denaturării termice a proteinelor serice la extragerea lor în CPM și se menține în limita 30-43 °C (subcapitolul 3.1.2, subcapitolul 3.2.2 [324-328]).

4. Electroactivarea generează trecerea aquacomplexșilor în hidroxo-complexși, demonstrată de modificarea parametrilor fizico-chimici (variația valorilor pH și a potențialului redox), variind în dependență de zerul procesat, tipul electrolizorului utilizat și regimul de procesare (subcapitolul 3.1.3, subcapitolul 3.2.3, [324-328, 333]). Variațiile valorilor pH și a potențialului redox pe durata stocării a zerului electroactivat în diferite electrolizoare și regimuri de refulare (periodic, continuu) sunt importante pentru explicarea mecanismelor de formare a

compușilor proteici la recuperarea proteinelor serice în CPM (*subcapitolul 3.1.3, subcapitolul 3.2.3*).

5. Extragerea diferită și neomogenă a proteinelor serice în CPM la electroactivarea diferitor tipuri de zer în diferite electrolizoare este condiționată de proprietățile fiecărei fracții proteice în parte și de comportamentul lor la activarea electrochimică în concordanță cu mecanismele de formare a complexelor proteici: flotarea ionică; salinizarea proteinelor serice; trecerea aquacomplexelor în hidroxocomplecși și prezența stărilor metastabile pe durata stocării, ce generează multiple transformări inter- și intramoleculare; sedimentarea proteinelor serice în punctul izoelectric; agregarea proteinelor la activarea grupelor sulfhidrilice (-SH), prin interacțiunea legăturilor disulfidice (S-S); formarea fosfat-cazeinatelor de calciu (*subcapitolul 4.2, [329, 333, 336]*).

6. Fraționarea diferențiată a proteinelor serice la electroactivare variază în dependență de regimurile de procesare:

- Recuperarea β -Lg, ca fracție proteică majoră din zer, este maximală, din primele minute de procesare, de circa 83-92% la electroactivarea ZCÎP în EDC-3, $j=10\text{mA/cm}^2$ în regim periodic –(*subcapitolul 4.1.1.3, [240, 329]*) și de circa 77% în regim continuu de refulare a ZCMP în EDC-3, $j=20\text{mA/cm}^2$ (*subcapitolul 4.1.2.2*).
- α -La se extrage maximal la electroactivarea ZCSP, în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$ – circa 73,20-88,88%, (*subcapitolul 4.1.1.4*) și în regim continuu de refulare a ZCMP în EDC-3, $j=20\text{mA/cm}^2$ – circa 66% (*subcapitolul 4.1.2.2*). Recuperarea α -La, are loc simultan cu izomerizarea maximă a lactozei în lactuloză, atât după mecanismul regruparea Amadori, cât și LA-transformarea, formarea unui complex al ionilor de Ca^{2+} cu lactuloza izomerizată și „eliberarea” α -La din complexul *lactose syntase* și recuperarea ei în CPM [48, 239, 330];
- CSN se extrag mai intens – circa 29.03%, la electroactivarea ZCÎP în EDP-2, regim periodic, $j=20\text{mA/cm}^2$ (*subcapitolul 4.1.1.1 [336]*) și circa 15.87-22.58% în regim continuu de refulare a ZCMP, în EDP-2, la $j=20\text{mA/cm}^2$ (*subcapitolul 4.1.2.1*);
- Conținutul HWP în CPM este mai mare la procesarea ZCÎP în EDP-2, regim periodic, $j=10\text{mA/cm}^2$ – circa 27,16-33,93%, (*subcapitolul 4.1.1.1, [29]*) și în regim continuu de refulare a ZCMP în EDP-2, $j=20\text{mA/cm}^2$ – circa 18,64-30,49% (*subcapitolul 4.1.2.1*).

7. Elaborarea „*Electrolizorului cu fisuri*” cu carcasă semicilindrică va permite: reducerea consumului specific de energie pe o unitate de volum, majorarea gradului de extragere a fracțiilor

proteice în CPM, excluderea zonelor „moarte”/neeficiente, mărirea suprafeței de activare și creșterea ratei de izomerizare a lactozei în lactuloză.

8. A fost elaborată schema-bloc de obținere a concentratelor proteice minerale cu conținut diferit de proteine și a zerului deproteinizat, ce conține lactuloză izomerizată.

Electroactivarea este o metodă durabilă, ecologic pură și non-reziduală de procesare a mediilor disperse, în special, a produselor lactate secundare (zerul, zara, etc.), ce permite excluderea parțială, deseori, completă a utilizării reagenților chimici, sporirea calității produselor finite, reducerea consumului specific de energie și a emisiilor în soluții și oferă noi posibilități de tratare.

RECOMANDĂRI PRACTICE

Rezultatele expuse în teză au permis formularea unor recomandări practice privind stabilirea condițiilor optime de fracționare a proteinelor serice la electroactivarea zerului cu extragerea fracțiilor proteice majore în CPM:

1. Electroactivarea zerului în regim periodic necesită menținerea consumului specific de energie sumară pe o unitate de volum, A_{sv} , $W \cdot h/mL$, în limita $0,023 W \cdot h/mL$ la $j=10mA/cm^2$ și $0,057 W \cdot h/mL$ la $j=20mA/cm^2$. Capacitatea electrolizorului este preferențială similară EDC-3, $V/S=2,0 mL/cm^2$.

Consumul specific de energie sumară pe o unitate de volum se atribuie la obținerea a două produse finale: CPM și ZD, ce conține lactuloză izomerizată din lactoză.

2. *Concentratele proteice îmbogățite cu β -Lg* (cu un conținut de circa 73-92%) pot fi obținute la electroactivarea în regim periodic a ZCÎP în EDC-3, $j=10mA/cm^2$ și a ZCMP în EDC-3, $j=10mA/cm^2$, iar în regim continuu la electroactivarea a ZCMP în EDC-3, $j=20mA/cm^2$.

3. *Concentratele proteice îmbogățite cu α -La* (cu un conținut de circa 65-88%) pot fi obținute la electroactivarea în regim periodic a ZCSP în EDC-pilot, $j=10mA/cm^2$; și a ZCMP în EDC-pilot, $j=10mA/cm^2$ cu menținerea concentrației ionilor de calciu $v(Ca^{2+})$, mol – 0,054 în lichidul anodic, iar în regim continuu la electroactivarea a ZCMP în EDC-3, $j=20mA/cm^2$, cu menținerea concentrației ionilor de calciu $v(Ca^{2+})$, mol – 1,35.

4. *Concentratele proteice îmbogățite cu CSN* (cu un conținut de circa 15-29%) pot fi obținute la electroactivarea în regim periodic a ZCÎP în EDP-2, $j=20mA/cm^2$; și la electroactivarea în regim continuu a ZCMP în EDC-3, $j=20mA/cm^2$.

5. **Concentratele proteice îmbogățite cu HWP** (cu un conținut de circa 18-34%), ce includ BSA, lactoferină, lactoperoxidază, și alți compuși proteici înalt moleculari, pot fi obținute la electroactivarea în regim periodic a ZCÎP în EDP-2, $j=10\text{mA/cm}^2$; și la electroactivarea în regim continuu a ZCMP în EDP-2, $j=20\text{mA/cm}^2$.

6. Se recomandă utilizarea fisurilor similare EDP-5, conform brevetului de invenție "*Electrolizor cu fisuri*", pentru: reducerea consumului specific de energie pe o unitate de volum, mărirea gradului de extragere a fracțiilor proteice în CPM, excluderea zonelor „moarte”/neeficiente, mărirea suprafeței de activare și creșterea ratei de izomerizare a lactozei în lactuloză.

7. Concentratele proteice minerale pot fi utilizate la fortificarea diferitor suplimente alimentare, inclusiv pentru sportivi și bebeluși.

BIBLIOGRAFIE

1. EBRAHIM, T. Y. Clean and sustainable technology innovation. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, 2020, 45, pp. 113-117. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2020.11.004> .
2. WANG, H., KHAN, M., ANWAR, F., SHAHZAD, F., et al, Green innovation practices and its impacts on environmental and organizational performance. In *Frontiers in psychology*, 2021, 11, 553625. <https://doi.org/10.3389/fpsyg.2020.553625>.
3. BUCHANAN, D., MARTINDALE, W., ROMEIH, E., HEBISHY, E. Recent advances in whey processing and valorisation: Technological and environmental perspectives. In *International Journal of Dairy Technology*, 2023, 76 (2), pp. 291-312. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12935> .
4. ZANDONA, E., BLAŽIĆ, M., JAMBRAK, A.R. Whey utilization: Sustainable uses and environmental approach. In *Food Technology and Biotechnology*, 2021 59 (2), pp. 147-161. <https://doi.org/10.17113/ftb.59.02.21.6968> .
5. M. EL-AIDIE, S. A., A. KHALIFA, G. S. Innovative applications of whey protein for sustainable dairy industry: Environmental and technological perspectives—A comprehensive review. In *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2024, 23 (2), e13319. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.13319>.
6. WANG, F., HARINDINTWALI, J.D., YUAN, Z., WANG, M., et al., Technologies and perspectives for achieving carbon neutrality. In *The Innovation*, 2021, 2 (4) 100180. <https://doi.org/10.1016/j.xinn.2021.100180> .
7. WILSON, D.C. Learning from the past to plan for the future: An historical review of the evolution of waste and resource management 1970–2020 and reflections on priorities 2020–2030 – The perspective of an involved witness. In *Waste Management & Research*, 2023, 41 (12), pp. 1754-1813 <https://doi.org/10.1177/0734242X231178025>.
8. TAMASIGA, P., MIRI, T., ONYEAKA, H., HART, A. Food waste and circular economy: challenges and opportunities. In *Sustainability*, 2020, 14 (16), pp. 9896. <https://doi.org/10.3390/su14169896> .
9. RABBI, M. F., AMIN, M. B. Circular economy and sustainable practices in the food industry: A comprehensive bibliometric analysis. In *Cleaner and Responsible Consumption*, 2024, 14, 100206. <https://doi.org/10.1016/j.clrc.2024.100206> .
10. **PALADII, I.** Whey wasteless processing: electroactivation of whey with medium protein content. In: *Intelligent Valorisation of Agro-Food Industrial Wastes*, 7-8 octombrie 2021, Chişinău. Chişinău: Tipografie „MS Logo” SRL, 2021, p. 36. ISBN 978-9975-3464-2-9.
11. ZOTTA T., SOLIERI L., IACUMIN L., PICOZZI C., GULLO M. Valorization of cheese whey using microbial fermentations. In *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2020, 104, no. 7, pp. 2749–2764. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10408-2>.

12. **PALADII, I.**, VRABIE, E., SPRINCEAN, C., BOLOGA, M. Part 1: Classification, Composition, Properties, Derivatives, and Application. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2021, 5(57), pp. 579-594. ISSN 1068-3755. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375521050112>.
13. **PALADII, I.** Conținutul proteic al zerului. In: Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor, 23-25 martie 2021, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: „Tehnica-UTM”, 2021, Vol.1, pp. 432-435. ISBN 978-9975-45-700-2 (Vol. I).
14. TSERMOULA, P., KHAKIMOV, B., NIELSEN, J. H., ENGELSEN, S. B. Whey - The waste-stream that became more valuable than the food product. In *Trends in Food Science & Technology*, 2021, 118, pp. 230-241. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.08.025>.
15. ANA ESTIKOMAH, S., S., SUSILOWATI, A., MASYKURI, M. Cheese whey wastewater: characterization and value. In *KnE Social Sciences*, 2023, 8(14), pp. 465–474. <https://doi.org/10.18502/kss.v8i14.13858>.
16. VRABIE, E., BOLOGA, M., **PALADII, I.**, STEPURINA, T., et al, Electrical processing of whey. Role of construction, technological and energy characteristics of reactors. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2019, 2(55), pp. 197-209. ISSN 1068-3755. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375519020145>.
17. PRAZERES, A. R., RIVAS, J., ALMEIDA, M. A., PATANITA, M., DÔRES, J., CARVALHO, F. Agricultural reuse of cheese whey wastewater treated by NaOH precipitation for tomato production under several saline conditions and sludge management. In: *Agricultural Water Management*, 2016, 167, pp. 62-74. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2015.12.025>.
18. PONIŠT, J., DUBŠÍKOVÁ, V., SCHWARZ, M., SAMEŠOVÁ, D. Methods of processing whey waste from dairies. A review. In: *Environment Protection Engineering*, 2022, 47 (4), pp. 67-84. DOI:10.37190/epe210405.
19. RAGHUNATH, B.V., PUNNAGAIARASI, A., RAJARAJAN, G., IRSHAD, A., ELANGO, A., MAHESH KUMAR, G. Impact of Dairy Effluent on Environment—A Review. In: *Prashanthi, M., Sundaram, R. (eds) Integrated Waste Management in India. Environmental Science and Engineering* (2016). Springer, Cham. pp 239–249 https://doi.org/10.1007/978-3-319-27228-3_22.
20. **PALADII, I. V.**, VRABIE, E. G., SPRINCHAN, K. G., BOLOGA, M. K. Whey: Review. Part 2. Treatment Processes and Methods. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2021, 57, pp. 651-666. <https://doi.org/10.3103/S1068375521060119>.
21. **PALADII, I.** Metode de procesare a zerului. In: *Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor*, 29-31 martie 2022, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: „Tehnica-UTM”, 2022, Vol.1, pp. 476-479. ISBN 978-9975-45-828-3. ISBN (pdf) 978-9975-45-829-0 (Vol. I) (PDF).
22. BERSIER, P.M., LÉON, C.P., WALSH, F.C. Electrochemical approaches to environmental treatment and recycling. In: *Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*, 2011, pp. 1-11. <https://www.eolss.net/sample-chapters/c06/e6-121-12.pdf>

23. GHAZOUANI, M., AKROUT, H., JELLALI, S., BOUSSELMI, L. Comparative study of electrochemical hybrid systems for the treatment of real wastewaters from agri-food activities. In: *The Science of the total environment*, 2019, 647, pp. 1651–1664. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.023>
24. MOMEN, S., ALAVI, F., AIDER, M. Impact of alkaline electro-activation treatment on physicochemical and functional properties of sweet whey. In: *Food Chemistry*, 2022, 373, Part A, pp. 131428. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131428>.
25. KARIM, A., AIDER, M. Sustainable valorization of whey by electroactivation technology for in situ isomerization of lactose into lactulose: Comparison between electroactivation and chemical processes at equivalent solution alkalinity. In: *ACS Omega*, 2020, 5 (14), pp. 8380 – 8392, April 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c00913.
26. BOLOGA, M., VRABIE, E., CHIȚANU, A., LAICIUC, L., STEPURINA, T., VRABIE, V., **PALADII, I.**, et al. Recovery of proteine mineral concentrates from acid whey by electro-activation. In: *Journal of Engineering Science*, 2019, 26 (4), pp. 124-133. ISSN 2587-3474. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.3591616>.
27. BOLOGA, M., STEPURINA, T., ILIASENCO, O., POLIKARPOV, A., VRABIE, V., GONCEARUC, V., **PALADII, I.**, SPRINCEAN, C., VRABIE, E. Isolation of protein mineral concentrates at electrophysical processing of whey in stationary regime. In: *Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry*, 2016, vol. 17, pp. 239-247. ISSN 1582-540X. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/Isolation%20of%20protein%20mineral%20concentrates%20at%20electrophysical%20processing.pdf.
28. VRABIE, E., BOLOGA, M., **PALADII, I.**, VRABIE, V., et al. Nanotechnological aspects at electro-activation of secondary dairy products. In: *IFMBE Proceedings: 4th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Ed. 4, 18-21 septembrie 2019, Chișinău. Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2020, Ediția 4, Vol.77, pp. 799-803. ISBN 978-303031865-9. ISSN 16800737.
29. ALLAGUI, M., KARIM, A., AIDER, M. Contribution to the process development of lactulose-rich whey production by electro-activation with its subsequent neutralization by using the same electro-activation reactor. In: *Journal of Food Engineering*, 2024 362, 111758. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2023.111758>.
30. В. М. БАХИР. (2014) Электрохимическая активация, Изобретения, Техника,Технология, Москва, EXA_1.indd 35. https://vbminstitute.ru/assets/files/Part_01-sv.pdf
31. KHRAMTSOV A.G., RYABTSEVA S.A., SUYUNCHEVA B.O. Issledovaniye protsessa izomerizatsii laktozy v laktulozu pri elektroaktivatsii molochnoy syvorotki [Исследование процесса изомеризации лактозы в лактулозу при электроактивации молочной сыворотки]. Вестник СевКавГТУ, серия «Продовольствие», 2004. Вып. 7. pp. 20–27.

32. AIDER, M. Electro-activation as emerging technology for proteins extraction from plant materials: theory and applications. In: Hernández-Álvarez, A.J., Mondor, M., Nosworthy, M.G. (eds) *Green Protein Processing Technologies from Plants*. Springer, Cham. 2021, pp. 89-110. https://doi.org/10.1007/978-3-031-16968-7_4.
33. VRABIE, E., BOLOGA, M., STEPURINA, T., BOLOGA, A., POLIKARPOV, A. Peculiarities of the electric activation of whey. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, nr. 1(47), pp. 66-69. ISSN 1068-3755. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375511010182>
34. ZAMAN G., GHERASIM Z., Criterii și principii ale dezvoltării durabile din punct de vedere al resuselor acesteia, Buletinul AGIR nr. 4 / 2006 – octombrie – decembrie, p. 137. <https://www.agir.ro/buletine/275.pdf>
35. LEPĂDATU, C. (2011). Criteria and principles of sustainable development. Scientific Papers Series Management, Economic Engineering in Agriculture and Rural Development Vol.11, Issue 1, 2011 ISSN 1844-5640.
36. UN General Assembly. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development. New York, USA: United Nations; 2015. Available from: <https://sdgs.un.org/sites/default/files/publications/21252030%20Agenda%20for%20Sustainable%20Development%20web.pdf>.
37. MENSAH, J. Sustainable development: Meaning, history, principles, pillars, and implications for human action: Literature review. In: *Cogent Social Sciences*, 2019, 5(1). <https://doi.org/10.1080/23311886.2019.1653531>.
38. PIRES, A. F., MARNOTES, N. G., RUBIO, O. D., GARCIA, A. C., PEREIRA, C. D. Dairy by-products: A review on the valorization of whey and second cheese whey. In: *Foods*, 2021, 10(5), 1067. <https://doi.org/10.3390/foods10051067>.
39. KIM, N., JEON, J., CHEN, R., & SU, X. Electrochemical separation of organic acids and proteins for food and biomanufacturing. In: *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 178, pp. 267-288. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.12.009>.
40. FRITZ, P.A., ZHANG, P., BRUSCHINSKI, T., SAHIN, S., DE SMET, L.C.P.M., CHAN-PARK, M.B., BOOM, R.M., SCHROËN, C.G.P.H., 2020. Steering protein and salt ad- and desorption by an electrical switch applied to polymer-coated electrodes. In: *Separation and Purification Technology*, 2020, 250, 117195. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117195>.
41. ALKHADRA, M. A., SU, X., SUSS, M. E., TIAN, H., GUYES, E. N., et al. Electrochemical methods for water purification, ion separations, and energy conversion. In: *Chemical reviews*, 2022, 122(16), pp. 13547–13635. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00396>
42. TARNA, R., VRABIE, E., **PALADII, I.** AND STURZA, R. Recovery of residual brewer's yeast by electroactivation. In: *Food and Nutrition Sciences*, 2021 12, pp. 1177-1190. <https://doi.org/10.4236/fns.2021.1212086>

43. RAMOS O.L., PEREIRA R.N., RODRIGUES R.M., TEIXEIRA J.A., VICENTE A.A., MALCATA F.X. Whey and whey powders: Production and uses. In: Caballero, B., Finglas, P., Toldrá, F. *The Encyclopedia of Food and Health*, 2016, vol. 5, pp. 498-505. Oxford: Academic Press. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780123849472007479?via%3Dihub>
44. SPRINCHAN, E. G. Optimization of technological regimes for obtaining protein-mineral concentrated products from secondary milk raw materials. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 2009, 45 (1), pp. 63-70. <https://doi.org/10.3103/S1068375509010116>.
45. KAREB, O., GOMAA, A., CHAMPAGNE, C. P., JEAN, J., AÏDER, M. Electro-activation of sweet defatted whey: Impact on the induced Maillard reaction products and bioactive peptides. In: *Food chemistry*, 2017, 221, pp. 590–598. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.11.134>.
46. GERZHOVA, A., MONDOR, M., BENALI, M., AIDER, M. A comparative study between the electro-activation technique and conventional extraction method on the extractability, composition and physicochemical properties of canola protein concentrates and isolates. In: *Food Bioscience*, 2015, 11, pp. 56-71. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2015.04.005>.
47. GERZHOVA, A. (2016). Extraction des protéines de canola par des solutions aqueuses électro-activées, optimisation des conditions d'extraction et étude de leurs propriétés techno-fonctionnelles; <https://corpus.ulaval.ca/entities/publication/3d0a2908-e75f-4fc3-b905-c9553a7a88b6>
48. PALADII, I., VRABIE, E., BOLOGA, M., VRABIE, V., STEPURINA, T., POLIKARPOV, A., SPRINCEAN, C. Peculiarities of proteins fractionation at electroactivation of whey. In: *Journal of Engineering Science*, 2024, 31 (2), pp. 80-93. ISSN 2587-3474. DOI: [https://doi.org/10.52326/jes.utm.2024.31\(2\).08](https://doi.org/10.52326/jes.utm.2024.31(2).08)
49. ABISH, Z. A., ALIBEKOV, R. S., TARAPOULOUZI, M., BAKHTYBEKOVA, A. R., KOBZHASAROVA, Z. I. Review in deep processing of whey. In: *Cogent Food & Agriculture*, 2024, 10 (1), 2415380. <https://doi.org/10.1080/23311932.2024.2415380>.
50. BARBA, F. J. An integrated approach for the valorization of cheese whey. In: *Foods*, 2021, 10(3), pp. 564. <https://doi.org/10.3390/foods10030564>.
51. NISHANTHI, M., CHANDRAPALA, J., VASILJEVIC, T. Compositional and structural properties of whey proteins of sweet, acid and salty whey concentrates and their respective spray dried powders, *Int. Dairy J.*, 2017, vol. 74, p. 49. doi: 10.1016/j.idairyj.2017.01.002.
52. UBAYDULLAEVA, N.B., MAKSUMOVA, D.Q., SHOSALIMOVA, S.J., RIFKY, M. Characteristics of secondary dairy raw material obtained during dairy processing. In: *E3S Web of Conferences. IX International Conference on Advanced Agritechnologies, Environmental Engineering and Sustainable Development (AGRITECH-IX 2023)*, 2024, 486. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202448602025>.
53. KAUR, N., SHARMA, P., JAIMNI, S., KEHINDE, B. A., KAUR, S. Recent developments in purification techniques and industrial applications for whey valorization: A review. In: *Chemical Engineering Communications*, 2020, 207(1), pp. 123–138. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1573169>

54. DIDUKH, G., Sweet whey as a raw material for the dietary supplements obtaining with immunomodulatory effect. In: *Food Sci. Technol. Int.*, 2017, 11 (2), pp. 1. doi: 10.15673/fst.v11i2.506.
55. LIEVORE, P., SIMOES, K.M., SILVA, N.L., DRUNKLER, A.C. Chemical characterisation and application of acid whey in fermented milk. In: *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52, pp. 2083–2092. <https://doi.org/10.1007/s13197-013-1244-z> .
56. DINKCI, N. Whey, Waste or Value? In: *World J Agri & Soil Sci.*, 2021, 6(5). DOI: [10.33552/WJASS.2021.06.000648](https://doi.org/10.33552/WJASS.2021.06.000648) .
57. ONG, L., DAGASTINE, R., KENTISH, S., GRAS, S. Microstructure and composition of full fat Cheddar cheese made with ultrafiltered milk retentate. In: *Foods*, 2013, 2 (3), pp. 310. doi: 10.3390/foods2030310.
58. BLASCHEK, K.M., WENDORFF, W.L., RANKIN, S.A. Survey of salty and sweet whey composition from various cheese plants in Wisconsin. In: *Journal of Dairy Science*, 2007, 90(4), pp. 2029-2034. <https://doi.org/10.3168/jds.2006-770> .
59. NISHANTHI, M., CHANDRAPALA, J., VASILJEVIC, T. Properties of whey protein concentrate powders obtained by spray drying of sweet, salty and acid whey under varying storage conditions. In: *Journal of Food Engineering*, 2017, 214, pp. 137-146. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.06.032>
60. CHANDRAJITH, V.G.G., KARUNASENA, G.A.D.V. Applications of whey as a valuable ingredient in food industry. In: *Journal of Dairy & Veterinary Sciences*, 2018, 6(5), pp. 1-4. doi:10.19080/JDVS.2018.06.555698 .
61. KANDARAKIS, J.G. Traditional whey cheeses. In: Bulletin of the International Dairy Federation, 1986, 202, pp. 118-124. ISSN (Print): 0250-5118
62. KALATZOPOULOS, G.C. Cheeses from ewes' and goats' milk. In *Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology*; Fox, P.F., Ed.; Springer: Boston, MA, USA, 1993; pp. 507–553. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2648-3_16
63. ANAND, S.; KHANAL, S.N.; MARELLA, C. Whey and whey products. In *Milk and Dairy Products in Human Nutrition: Production, Composition and Health*; Park, Y.W., Haenlein, G.F.W., Eds.; Wiley-Blackwell: Chichester, UK, 2013; pp. 477–497. <https://doi.org/10.1002/9781118534168.ch22>
64. JANDAL, J.M. Comparative aspects of goat and sheep milk. *Small Rumin. Res.* 1996, 22, 177–185 [https://doi.org/10.1016/S0921-4488\(96\)00880-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4488(96)00880-2)
65. JAEGGI, J.J.; WENDORFF, W.L.; ROMERO, J.; BERGER, Y.M.; JOHNSON, M.E. Impact of seasonal changes in ovine milk on composition and yield of a hard-pressed cheese. In: *Journal of Dairy Science*, 2005, 88(4), pp. 1358-1363. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(05\)72802-2](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(05)72802-2) .
66. BINTSIS, T., PAPADEMIS, P. Sustainable approaches in whey cheese production: A Review. In: *Dairy*, 2023, 4(2), pp. 249-270. <https://doi.org/10.3390/dairy4020018> .
67. BLAŽIĆ, M., ZAVADLAV, S., KRALJ, E., ŠARIĆ, G. Production of whey protein as nutritional valuable foods. In: *Croat J Food Sci Technol.* 2018, 10(2), pp. 255–60. 10.17508/CJFST.2018.10.2.09.

68. KARIM, A., AİDER, M. Contribution to the process development for lactulose production through complete valorization of whey permeate by using electro- activation technology versus a chemical isomerization process. In: *ACS Omega*, 2020, 5 (44), pp. 28831-28843. DOI: 10.1021/acsomega.0c04178 .
69. BOLOGA, M., STEPURINA, T., BOLOGA, A., POLIKARPOV, A., VRABIE, E. Optimization of lactose isomerization into lactulose by the electrophysical method. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2009, 5 (45), pp. 415-419. <https://doi.org/10.3103/S1068375509050135> .
70. PANGHAL, A., PATIDAR, R., JAGLAN, S., CHHIKARA, N., et al. Whey valorization: current options and future scenario – a critical review. In: *Nutrition & Food Science*, 2018, 48(3), pp. 520–535. doi:10.1108/nfs-01-2018-0017 .
71. GUO, M., WANG, G. Whey protein polymerisation and its applications in environmentally safe adhesives. In: *International Journal of Dairy Technology*, 2016, 69 (4), pp. 481–488. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12303> .
72. DEETH, H., NIDHI B. Whey Proteins: An Overview. *Whey Proteins*, (2018): 1-50. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812124-5.00001-1> .
73. FERREIRO, T., RODRÍGUEZ-OTERO, J. L. Evolution and distribution of phospholipids in cheese and whey during the manufacturing of fresh cheese from cows' milk. In: *International Journal of Dairy Technology*, 2018, 71 (3), pp. 820-823. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12499> .
74. **PALADII, I.** Conținutul mineral al zerului - beneficiile Calciului și Fosforului. In: *Conferința tehnico-științifică a studenților, masteranzilor și doctoranzilor*, 5-7 aprilie 2023, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: „Tehnica-UTM”, 2023, Vol.2, pp. 258-260. ISBN 978-9975-45-956-3. ISBN (pdf) 978-9975-45-957-7 (Vol.2).
75. MACWAN, S.R., DABHI, B.K., PARMAR, S.C., APARNATHI, K.D. Whey and its utilization. In: *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, 2016, 5(8), pp. 134-155. doi: <http://dx.doi.org/10.20546/ijcmas.2016.508.016>
76. PAPADEMAS, P., KOTSAKI, P. Technological utilization of whey towards sustainable exploitation. In: *J Adv Dairy Res*, 2019, 7: 231. doi: 10.35248/2329-888X.19.7.231.
77. SANTA, D., SRBINOVSKA, S. Whey: source of bioactive peptides, probiotics, organic acids, aromatic compounds and enzymes. In: Poonia, A., Trajkovska Petkoska, A. (eds) *Whey Valorization*. Springer, Singapore. 2023, pp. 239-258. https://doi.org/10.1007/978-981-99-5459-9_12 .
78. BARUKČIĆ, I., LISAK, J.K., BOŽANIĆ, R., Valorisation of whey and buttermilk for production of functional beverages – An overview of current possibilities. In: *Food technology and biotechnology*, 2019, 57(4), pp. 448–460. <https://doi.org/10.17113/ftb.57.04.19.6460> .
79. BIRSEN, B.S., NIHAT, A. Functionality of whey protein. In: *Int. J. Health Nutr.*, 2012, 3(1):1-7.
80. BOŽANIĆ, R., BARUKČIĆ, I., JAKOPOVIĆ, K.L. TRATNIK, L. Possibilities of whey utilisation. In: *Austin J. Nutri. Food Sci.*, 2014, 2(7): 1036. ISSN: 2381-8980. <https://austinpublishinggroup.com/nutrition-food-sciences/fulltext/ajnfs-v2-id1036.pdf>

81. MADUREIRA, A. R., PEREIRA, C. I., GOMES, A. M., PINTADO, M. E., XAVIER MALCATA, F. Bovine whey proteins – Overview on their main biological properties. In: *Food Research International*, 2007, 40(10), pp. 1197-1211. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2007.07.005> .
82. MINJ, S., ANAND, S. Whey proteins and its derivatives: bioactivity, functionality, and current applications. In: *Dairy*, 2020, 1(3), pp. 233-258. <https://doi.org/10.3390/dairy1030016> .
83. CROGUENNEC T., MOLLÉ D., MEHRA R., BOUHALLAB S. Spectroscopic characterization of heat-induced nonnative β -lactoglobulin monomers. In: *Protein science: a publication of the Protein Society*, 2004, 13(5), pp. 1340–1346. <https://doi.org/10.1110/ps.03513204> .
84. BOYE J. I., ISMAIL A. A., ALLI I. Effects of physicochemical factors on the secondary structure of β -lactoglobulin. In: *The Journal of dairy research*, 1996, 63 (1), pp. 97–109. <https://doi.org/10.1017/s0022029900031575> .
85. de WIT J., KLARENBECK G. Effects of various heat treatments on structure and solubility of whey proteins. In: *Journal of Dairy Science*, 1984, 67 (11), pp. 2701-2710. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(84\)81628-8](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(84)81628-8) .
86. MORELAND, J.L., GRAMADA, A., BUZKO, O.V., ZHANG, Q., BOURNE, P.E. The Molecular Biology Toolkit (MBT): a modular platform for developing molecular visualization applications. In: *BMC Bioinformatics*. 2005;6:21. <https://doi.org/10.1186/1471-2105-6-21> .
87. EDWARDS, P. J., JAMESON, G. B. Structure and stability of whey proteins. In: *Milk Proteins (Second Edition)*, 2013, pp. 201-242. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-405171-3.00007-6> .
88. REITHEL F., J., KELLY, M., J. Thermodynamic analysis of the monomer-dimer association of beta-lactoglobulin A at the isoelectric point. In: *Biochemistry*, 1971, 10(13), pp. 2639–2644. ISSN:0006-2960. <https://doi.org/10.1021/bi00789a034>
89. DE LA FUENTE, M.A., SINGH, H., AND HEMAR, Y. Recent advances in the characterization of heat-induced aggregates and intermediates of whey proteins. In: *Trends Food Sci. Technol.*, 2002, 13(8), pp. 262-274. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00133-4](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00133-4) .
90. DALGALARRONDO M., CHOBERT J. M., DUFOUR E., et al. Characterization of bovine β -lactoglobulin B tryptic peptides by reversed-phase high performance liquid chromatography. In: *Milchwissenschaft-Milk Science International*, 45(4), 212–216. <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/19900439864>
91. KONTOPIDIS, G., HOLT, C., SAWYER, L. Invited review: beta-lactoglobulin: binding properties, structure and function. In: *J. Dairy. Sci.*, 2004, 87 (4), pp.785-796. DOI: [10.3168/jds.S0022-0302\(04\)73222-1](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(04)73222-1) External Link .
92. STĂNCIUC, N., RAPEANU, G. An overview of bovine α -lactalbumin structure and functionality. In: *Annals of the University “Dunarea de Jos” of Galati - Fascicle VI: Food Technology*, 2010, 34(2), pp. 82 – 93. ISSN (Print): 1843-5157, ISSN (Electronic): 2068-259X <https://www.cabidigitallibrary.org/doi/full/10.5555/20113321351>

93. KAMAU, S. M., CHEISON, S. C., CHEN, W., LIU, M., LU, R. Alpha-Lactalbumin: Its production technologies and bioactive peptides. In: *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2010, 9(2), pp. 197-212. <https://doi.org/10.1111/j.1541-4337.2009.00100.x> .
94. GE, X., ZHANG, J., REGENSTEIN, J. M., LIU, D., HUANG, Y., QIAO, Y., ZHOU, P. α -Lactalbumin: Functional properties and potential health benefits. In: *Food Bioscience*, 2024, 60, 104371. <https://doi.org/10.1016/j.fbio.2024.104371> .
95. QASBA, P. K., RAMAKRISHNAN, B., BOEGGEMAN, E. Structure and function of β -1,4-Galactosyltransferase. In: *Current Drug Targets*, 2008, 9(4), pp. 292-309. doi: [10.2174/138945008783954943](https://doi.org/10.2174/138945008783954943) .
96. PERMYAKOV, E. A. α -Lactalbumin, Amazing Calcium-Binding Protein. In: *Biomolecules*, 2020, 10(9), 1210. <https://doi.org/10.3390/biom10091210> .
97. LISAK JAKOPOVIĆ, K., BARUKČIĆ JURINA, I., BOŽANIĆ, R. Physiological significance, structure and isolation of α -lactalbumin. In: *Mljekarstvo*, 2016, 66(1), pp. 3-11. [10.15567/mljekarstvo.2016.0101](https://doi.org/10.15567/mljekarstvo.2016.0101).
98. BARONE, G., MOLONEY, C., O'REGAN, J., KELLY, A. L., O'MAHONY, J. A. Chemical composition, protein profile and physicochemical properties of whey protein concentrate ingredients enriched in α -lactalbumin. In: *Journal of Food Composition and Analysis*, 2020, 92, 103546. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103546> .
99. KUWAJIMA, K., IKEGUCHI, M., SUGAWARA, T., et al. Kinetics of disulfide bond reduction in α -lactalbumin by dithiothreitol and molecular basis of super reactivity of the Cys6-Cys120 disulfide bond. In: *Biochemistry*, 1990, 29(36), pp. 8240–8249. <https://doi.org/10.1021/bi00488a007> .
100. SHARMA, R. Whey proteins in functional foods. In: Hilton C. Deeth, Nidhi B., ed. *Whey Proteins*, St Lucia, QLD, Australia, Academic Press, 2019, pp. 637-663. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812124-5.00018-7>
101. PHAN, H. T., BARTELT-HUNT, S., RODENHAUSEN, K. B., SCHUBERT, M., & BARTZ, J. C. Investigation of Bovine Serum Albumin (BSA) Attachment onto Self-Assembled Monolayers (SAMs) Using Combinatorial Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D) and Spectroscopic Ellipsometry (SE). In: *PloS one*, 2015, 10 (10), e0141282. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0141282>.
102. LOKOLKAR, M., UDNOOR, A., ALI, M. S., KATRAHALI, U., KALASAD, M. N., AL-LOHEDAN, H. A., HADAGALI, M. D. Investigations on the complexation and binding mechanism of bovine serum albumin with Ag-doped TiO₂ nanoparticles. In: *Physical chemistry chemical physics: PCCP*, 2024, 26(41), pp. 26453–26464. <https://doi.org/10.1039/d4cp02056a> .
103. DALGLEISH, D. G., CORREDIG, M. The structure of the casein micelle of milk and its changes during processing. In: *Annual review of food science and technology*, 2012, 3, pp. 449–467. <https://doi.org/10.1146/annurev-food-022811-101214> .

104. de KRUIF, C. G., HUPPERTZ, T., URBAN, V. S., PETUKHOV, A. V. Casein micelles and their internal structure. In: *Advances in colloid and interface science*, 2012, 171-172, pp. 36–52. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.01.002> .
105. KRISHNA, T. C., NAJDA, A., BAINS, A., TOSIF, M. M., PAPLIŃSKI, R., KAPŁAN, M., CHAWLA, P. Influence of ultra-heat treatment on properties of milk proteins. In: *Polymers*, 2021, 13(18), 3164. <https://doi.org/10.3390/polym13183164> .
106. HOLT, C., CARVER, J. A., ECROYD, H., & THORN, D. C. Invited review: Caseins and the casein micelle: their biological functions, structures, and behavior in foods. In: *Journal of dairy science*, 2013, 96(10), pp. 6127–6146. <https://doi.org/10.3168/jds.2013-6831> .
107. PHADUNGATH, C. Casein micelle structure: a concise review. In: *Songklanakarin Journal of Science and Technology (SJST)*, 2005, 27(1), pp. 201-212. <https://doaj.org/article/64d64ba25ad24a76ae54e7320e3af338> .
108. ULFMAN L., LEUSEN J., SAVELKOUL H., WARNER J.O., et al. Effects of bovine immunoglobulins on immune function, allergy, and infection. In: *Frontiers in Nutrition*, 2018, 5, pp. 1-20. DOI:[10.3389/fnut.2018.00052](https://doi.org/10.3389/fnut.2018.00052) .
109. HURLEY, W.L., THEIL, P.K. Perspectives on immunoglobulins in colostrum and milk. In: *Nutrients*, 2011, 3(4), pp. 442-474. <https://doi.org/10.3390/nu3040442> .
110. CHOTHIA, C., J. NOVOTNY, R. BRUCCOLERI, M. KARPLUS. Domain association in immunoglobulin molecules: the packing of variable domains. In: *Journal of molecular biology*, 1985, 186(3), pp. 651–663. [https://doi.org/10.1016/0022-2836\(85\)90137-8](https://doi.org/10.1016/0022-2836(85)90137-8) .
111. KORHONEN, H.J., MARNILA, P. Bovine milk immunoglobulins against microbial human diseases. In: *Dairy-Derived Ingredients*, 2009, pp. 269 - 289. doi:[10.1533/9781845697198.2.269](https://doi.org/10.1533/9781845697198.2.269) .
112. SUPERTI, F. Lactoferrin from bovine milk: A protective companion for life. In: *Nutrients*, 2020, 12(9), 2562. <https://doi.org/10.3390/nu12092562> .
113. GARCÍA-MONTOYA, I. A., CENDÓN, T. S., ARÉVALO-GALLEGOS, S., & RASCÓN-CRUZ, Q. Lactoferrin a multiple bioactive protein: An overview. In: *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, 2012, 1820(3), pp. 226-236. <https://doi.org/10.1016/j.bbagen.2011.06.018> .
114. FLOR, B., ABRIL, I. Immunomodulatory effects of lactoferrin. In: *Acta Pharmacologica Sinica*, 2014, 35(5), pp. 557-566. <https://doi.org/10.1038/aps.2013.200> .
115. BORZOUÉE, F., MOFID, M. R., VARSHOSAZ, J., SAMSAM SHARIAT, S. Z. Purification of lactoperoxidase from bovine whey and investigation of kinetic parameters. In: *Advanced Biomedical Research*, 2016, 5:189. <https://doi.org/10.4103/2277-9175.192738> .
116. SILVA, E., OLIVEIRA, J., SILVA, Y., URBANO, S., SALES, D., MORAES, E., et al. Lactoperoxidase system in the dairy industry: Challenges and opportunities. In: *Czech J. Food Sci.*, 2020, 38(6):337-346. doi:[10.17221/103/2020-CJFS](https://doi.org/10.17221/103/2020-CJFS).

117. FARSHIDI, M., YOUSEFI, M., EHSANI, A. The combined effects of lactoperoxidase system and whey protein coating on microbial, chemical, textural, and sensory quality of shrimp (*Penaeus merguensis*) during cold storage ($4 \pm 1^\circ\text{C}$). In: *Food Science & Nutrition*, 2018, 6(6), pp. 1378-1386. <https://doi.org/10.1002/fsn3.669>
118. CAMPBELL, R.E., KANG, E.J., BASTIAN, E.D., DRAKE, M.A. The use of lactoperoxidase for the bleaching of fluid whey. In: *Journal of Dairy Science*, 2012, 95 (6), pp. 2882–2890. <https://doi.org/10.3168/jds.2011-5166> .
119. CONSIDINE, T., PATEL, H.A., ANEMA, S.G., SINGH, H., CREAMER, L.K. Interactions of milk proteins during heat and high-hydrostatic-pressure treatments—a review. In: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2007, 8(1), pp.1-23. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2006.08.003> .
120. MULVIHILL DM, DONOVAN M. Whey proteins and their thermal denaturation—a review. In: *Irish Journal of Food Science and Technology*, 1987, 11(1), pp. 43–75. <http://www.jstor.org/stable/25558153>.
121. Jovanović, S., Barać, M., & Maćej, O. Whey proteins-Properties and Possibility of Application. In: *Mljekarstvo*, 2005, 55(3), pp. 215-233. <https://doaj.org/article/c6c71e7a3b084163af818335edc6d394> .
122. WIJAYANTI, H.B., BANSAL, N., DEETH, H.C. Stability of whey proteins during thermal processing: A Review. In: *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2014, 13(6), pp. 1235-1251. <https://doi.org/10.1111/1541-4337.12105> .
123. de WIT, J.N., SWINKELS, G.A.M. A differential scanning calorimetric study of the thermal denaturation of bovine β -lactoglobulin. Thermal behavior at temperatures up to 100°C . In: *Biochimica et Biophysica Acta*, 1980, 624(1), pp. 40–50. [https://doi.org/10.1016/0005-2795\(80\)90223-8](https://doi.org/10.1016/0005-2795(80)90223-8) .
124. QI, X.L., BROWNLOW, S., HOLT, C., SELLERS, P. Thermal denaturation of β -lactoglobulin: effect of protein concentration at pH 6.75 and 8.05. In: *Biochimica et biophysica acta*, 1995, 1248(1), pp. 43–49. [https://doi.org/10.1016/0167-4838\(94\)00225-6](https://doi.org/10.1016/0167-4838(94)00225-6) .
125. IAMETTI, S., DE GREGORI, B., VECCHIO, G., BONOMI, F. Modifications occur at different structural levels during the heat denaturation of β -lactoglobulin. In: *European Journal of Biochemistry* , 1996, 237(1), pp. 106–112. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1996.0106n.x> .
126. HAVEA, P., SINGH, H., CREAMER, L.K. Characterization of heat-induced aggregates of β -lactoglobulin, α -lactalbumin and bovine serum albumin in a whey protein concentrate environment. In: *The Journal of dairy research*, 2001, 68 (3), pp. 483–497. <https://doi.org/10.1017/s0022029901004964> .
127. EDWARDS, P.J.B., JAMESON, G.B., PALMANO, K.P., CREAMER, L.K. Heat-resistant structural features of bovine β -lactoglobulin A revealed by NMR H/D exchange observations. In: *International Dairy Journal*, 2002, 12 (4), pp. 331–344. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(02\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(02)00029-8) .
128. SCHOKKER, E.P., SINGH, H., PINDER, D.N., CREAMER, L.K. Heat-induced aggregation of β -lactoglobulin AB at pH 2.5 as influenced by ionic strength and protein concentration. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 10(4), pp. 233-240. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(00\)00047-9](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(00)00047-9) .

129. RELKIN, P., EYNARD, L., LAUNAY, B. Thermodynamic parameters of b-lactoglobulin and a-lactalbumin. A DSC study of denaturation by heating. In: *Thermochimica Acta*, 1992, 204 (1), pp. 111–121. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(92\)80320-V](https://doi.org/10.1016/0040-6031(92)80320-V) .
130. CONSIDINE, T., PATEL, H.A., SINGH, H., CREAMER, L.K. Influence of binding of sodium dodecyl sulfate, all-trans-retinol, palmitate, and 8-anilino-1-naphthalenesulfonate on the heat-induced unfolding and aggregation of b-lactoglobulin B. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53 (8), pp. 3197–3205. <https://doi.org/10.1021/jf0481756> .
131. BUSTI, P., GATTI, C.A., DELORENZI, N.J. Binding of alkylsulfonate ligands to bovine b-lactoglobulin: Effects on protein thermal unfolding. In: *Food Research International*, 2006, 39 (4), pp. 503–509. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2005.10.009>
132. RUEGG, M., MOOR, U., BLANC, B. Calorimetric study of thermal-denaturation of whey proteins in simulated milk ultrafiltrate. In: *Journal of Dairy Research*, 1977, 44 (3), pp. 509–520. <https://scispace.com/pdf/a-calorimetric-study-of-the-thermal-denaturation-of-whey-4hyzlo3kxz.pdf>
133. ISHIKAWA, N., CHIBA, T., CHEN, L.T., SHIMIZU, A., IKEGUCHI, M., SUGAI, S. Remarkable destabilization of recombi-nant a-lactalbumin by an extraneous N-terminal methionyl residue. In: *Protein Engineering*, 1998, 11 (5), pp. 333–335. <https://doi.org/10.1093/protein/11.5.333> .
134. WEHBI, Z., PÉREZ, M.-D., SANCHEZ, L., POCOVI, C., BARBANA, C., CALVO, M. Effect of heat treatment on denaturation of bovine a-lactalbumin: Determination of kinetic and thermodynamic parameters. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53 (25), pp. 9730–9736. <https://doi.org/10.1021/jf050825y> .
135. STEINRAUF, L.K. Structures of monoclinic lysozyme iodide at 1.6 Å and of triclinic lysozyme nitrate at 1.1 Å. In: *Acta Crystallographica Section D*, 1998, 54 (5), pp. 767–779. <https://doi.org/10.1107/S0907444997016922> .
136. GUSS, J.M., MESSER, M., COSTELLO, M., HARDY, K., KUMAR, V. Structure of the calcium-binding echidna milk lysozyme at 1.9 Å resolution. In: *Acta Crystallographica, Section D: Biological Crystallography D*, 1997, 53 (4), pp. 355–363. <https://doi.org/10.1107/S0907444996015831> .
137. McGUFFEY, M.K., EPTING, K.L., KELLY, R.M., FOEGEDING, E.A. Denaturation and aggregation of three a-lactalbumin preparations at neutral pH. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2005, 53 (8), pp. 3182–3190. <https://doi.org/10.1021/jf048863p> .
138. HONG, Y.-H., CREAMER, L.K. Changed protein structures of bovine b-lactoglobulin B and a-lactalbumin as a consequence of heat treatment. In: *International Dairy Journal*, 2002, 12 (4), pp. 345–359. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(02\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(02)00030-4) .
139. ROSSI, P., GIANSAANTI, F., BOFFI, A., AJELLO, M., VALENTI, P., CHIANCONE, E., ANTONINI, G. Ca²⁺ binding to bovine lactoferrin enhances protein stability and influences the release of bacterial lipopolysaccharide. In: *Biochemistry and Cell Biology*, 2002, 80 (1), pp. 41–48. <https://doi.org/10.1139/o01-209> .

140. MAZRI, C., SÁNCHEZ, L., RAMOS, S., CALVO, M., PÉREZ, M. Effect of high-pressure treatment on denaturation of bovine lactoferrin and lactoperoxidase. In: *Journal of Dairy Science*, 2012, 95 (2), pp. 549-557. <https://doi.org/10.3168/jds.2011-4665> .
141. SÁNCHEZ, L., PEIRÓ, J.M., CASTILLO, H., PÉREZ, M.D., ENA, J.M., CALVO, M. Kinetic parameters for denaturation of bovine milk lactoferrin. In: *Journal of Food Science*, 1992, 57 (4), pp. 873–879. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1992.tb14313.x> .
142. LAMPREAVE, F., PIÑEIRO, A., BROCK, J.H., CASTILLO, H., SÁNCHEZ, L., CALVO, M. Interaction of bovine lactoferrin with other proteins of milk whey. In: *International Journal of Biological Macromolecules*, 1990, 12 (1), pp. 2–5. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(90\)90073-J](https://doi.org/10.1016/0141-8130(90)90073-J) .
143. ORIA, R., ISMAIL, M., SÁNCHEZ, L., CALVO, M., BROCK, J.H. Effect of heat treatment and other milk proteins on the interaction of lactoferrin with monocytes. In: *Journal of Dairy Research*, 1993, 60 (3), pp. 363–369. <https://doi.org/10.1017/s0022029900027709> .
144. CALVO, M. M., LEAVER, J., BANKS, J. M. Influence of other whey proteins on the heat-induced aggregation of α -lactalbumin. In: *International Dairy Journal*, 1992, 3 (8), pp. 719-727. [https://doi.org/10.1016/0958-6946\(93\)90085-E](https://doi.org/10.1016/0958-6946(93)90085-E) .
145. CHAPLIN, L., LYSTER, K.L. Irreversible heat denaturation of bovine α -lactalbumin. In: *J. Dairy Res.*, 1986, 53, pp. 249-258. DOI: <https://doi.org/10.1017/S0022029900024857>
146. HONG, Y.H., CREAMER, L. Changed protein structures of bovine β -lactoglobulin and α -lactalbumin as a consequence of heat treatment. In: *International Dairy Journal*, 2002, 12 (4), pp. 345-359. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(02\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(02)00030-4) .
147. McGUFFEY M-K., EPTING K.I., FOEGEDING E.A. Denaturation and aggregation of three α -lactalbumin preparation at neutral pH. In: *Journal of agricultural and food chemistry*, 2005, 53 (8), pp. 3182–3190. <https://doi.org/10.1021/jf048863p> .
148. MATSUDOMI, N., OSHITA, T., KOBAYASHI, K. AND KINSELLA, J. E. Alpha-Lactalbumin enhances the gelation properties of bovine serum albumin. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1993, 41(7), pp.1053-1057. DOI: 10.1021/jf00031a007.
149. HINES, M. E. AND FOEGEDING, E. A. Interactions of alpha-Lactalbumin and Bovine Serum Albumin with beta-Lactoglobulin in thermally induced gelation. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1993, 41(3), pp. 341-346. DOI: 10.1021/jf00027a001.
150. NONAKA M., LI-CHAN E., NKAI S. Raman spectroscopic study of thermally induced gelation of whey proteins. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1993, 41(8), pp. 1176-1181. DOI: 10.1021/jf00032a002
151. GEZIMATI J., CREAMER L.K., SINGH H. Heat-induced interactions and gelation of mixtures of β -lactoglobulin and α -lactalbumin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(4), pp. 1130-1136. DOI: 10.1021/jf960564f .

152. HAVEA, P., SINGH, H., CREAMER, L.K. Formation of new protein structures in heated mixtures of BSA and α -lactalbumin. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(5), pp. 1548–56. DOI: 10.1021/jf990736j.
153. BAIER, S., MCCLEMENTS, J. Impact of preferential interactions on thermal stability and gelation of bovine serum albumin in aqueous sucrose solutions. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2001, 49(5), pp.2600–2608. <https://doi.org/10.1021/jf001096j>
154. HAVEA, P., SINGH, H., CREAMER, L. K. Heat-induced aggregation of whey proteins: comparison of cheese WPC with acid WPC and relevance of mineral composition. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2002, 50(16), pp. 4674–4681. <https://doi.org/10.1021/jf011583e> .
155. HAVEA, P., CARR, A. J., CREAMER, L. K. The roles of disulphide and non-covalent bonding in the functional properties of heat-induced whey protein gels. In: *The Journal of Dairy Research*, 2004, 71(3), pp. 330–339. <https://doi.org/10.1017/s002202990400024x> .
156. STEVENTON, A.J., GLADDEN, L.F., FRYER, P.J. A percolation analysis of the concentration-dependence of the gelation of whey-protein concentrates. In: *Journal of Texture Studies*, 1991, 22(2), pp. 201-218. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4603.1991.tb00014.x> .
157. ANEMA, S.G., MCKENNA, A.B. Reaction kinetics of thermal denaturation of whey proteins in heated reconstituted whole milk. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1996, 44 (2), pp. 422-428. DOI: 10.1021/jf950217q.
158. ROEFS, S. P., De KRUIF, K. G. A model for the denaturation and aggregation of beta-lactoglobulin. In: *European journal of biochemistry*, 1994, 226(3), pp. 883–889. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1994.00883.x> .
159. FLORY, P.J. 1953. Principles of polymer chemistry. Ithaca, N.Y.: Cornell Univ. Press. <https://archive.org/details/dli.ernet.286013>
160. HIEMENZ, P.C. 1984. Polymer chemistry. The basic concepts. New York:Marcel Dekker, Inc. <https://doi.org/10.1002/pol.1984.130221208>
161. OLDFIELD, D.J., SINGH, H., TAYLOR, M.W., PEARCE, K.N. Kinetics of denaturation and aggregation of whey proteins in skim milk heated in an ultra-high-temperature (UHT) pilot plant. In: *International Dairy Journal*, 1998, 8(4), pp. 311-318. [https://doi.org/10.1016/S0958-6946\(98\)00089-2](https://doi.org/10.1016/S0958-6946(98)00089-2) .
162. VERHEUL, M., ROEFS, S., de KRUIF, K.G. Kinetics of heat-induced aggregation of β -lactoglobulin. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1998, 46(3), pp. 896–903. DOI: 10.1021/jf970751t.
163. IAMETTI, S., DEGREGORI, B., VECCHIO, G., BONOMI, F. Modifications occur at different structural levels during the heat denaturation of β -lactoglobulin. In: *European journal of biochemistry*, 1996, 237(1), pp. 106–112. <https://doi.org/10.1111/j.1432-1033.1996.0106n.x> .
164. APENTEN, R., KHOKHAR, S., GALANI, D. Stability parameters for β -lactoglobulin thermal dissociation and unfolding in phosphate buffer at pH 7.0. In: *Food Hydrocolloids*, 2002, 16(2), pp. 95-103. [https://doi.org/10.1016/S0268-005X\(01\)00067-4](https://doi.org/10.1016/S0268-005X(01)00067-4) .

165. CONSIDINE, T., PATEL, H., ANEMA, S., SINGH, H., CREAMER, L. Interactions of milk proteins during heat and high hydrostatic pressure treatments — A Review. In: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2007, 8(1), 1-23. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2006.08.003> .
166. HOFFMANN, M.A.M., vanMIL, P. Heat-induced aggregation of β -lactoglobulin: role of the free thiol group and disulfide bonds. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45(8), pp. 2942-2948. DOI: 10.1021/jf960789q.
167. TOLKACH A, KULOZIK U. Reaction kinetic pathway of reversible and irreversible thermal denaturation of β -lactoglobulin. In: *Lait*, 2007, 87(4–5), pp. 301–15. DOI: 10.1051/lait:2007012.
168. Ramos, O., Pereira, R., Martins, A., Rodrigues, R.M., Fuciños, C., Teixeira, J., Pastrana, L., Malcata, F., Vicente, A. Design of whey protein nanostructures for incorporation and release of nutraceutical compounds in food. In: *Critical reviews in food science and nutrition*, 2015, 57, pp. 1377-1393. 10.1080/10408398.2014.993749.
169. CHEN, G.Q., QU, Y., GRAS, S.L., KENTISH, S.E. Separation technologies for whey protein fractionation. In: *Food Engineering Reviews*, 2023, 15, 438–465. <https://doi.org/10.1007/s12393-022-09330-2> .
170. SMOLUCH, M., MIELCZAREK, P., DRABIK, A., SILBERRING, J. Online and offline sample fractionation. In: *Proteomic Profiling and Analytical Chemistry (Second Edition)*, 2015, pp. 63-99. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63688-1.00005-7> .
171. TOMII, K. Protein properties. In: *Encyclopedia of Bioinformatics and Computational Biology*, 2018, vol. 2, pp. 28-33. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809633-8.20266-5> .
172. LÎȘÎI, Leonid. Biochimie: lucrări practice. Chișinău: Medicina, 2002, 264 p. ISBN 9975-907-11-3, <https://library.usmf.md/sites/default/files/2018-10/Biochimie%20Lisii.pdf>
173. HANUSOVÁ, J., MIHULOVÁ, M., DIBLÍKOVÁ, L., ČURDA, L. Influence of salts on selective coagulation of whey proteins and their application in the isolation of β -lactoglobulin. In: *Czech Journal of Food Sciences*, 2014, 32(1), pp. 77-81. doi: 10.17221/524/2012-CJFS .
174. RYAN, K., VARDHANABHUTI, B., JARAMILLO, D., VAN ZANTEN, J., COUPLAND, J., FOEGEDING, E. Stability and mechanism of whey protein soluble aggregates thermally treated with salts. In: *Food Hydrocolloids*, 2012, 27(2), pp. 411-420. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.11.006> .
175. COŞKUN, A.E., OTLES, S. Preparation, properties and behaviour of protein microparticles in salt containing dispersions. In: *Integrative Food, Nutrition and Metabolism*, 2019, 6(1): 1-5. DOI: 10.15761/IFNM.1000243.
176. ANTUMA, L. J., STADLER, M., GARAMUS, V. M., BOOM, R. M., KEPPLER, J. K. Casein micelle formation as a calcium phosphate phase separation process: Preparation of artificial casein micelles through vacuum evaporation and membrane processes. In: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2024, 92, pp. 103582. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2024.103582> .

177. TERCINIER, L., YE, A., ANEMA, S. G., SINGH, A., SINGH, H. Interactions of casein micelles with calcium phosphate particles. In: *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2014, 62(25), pp. 5983–5992. <https://doi.org/10.1021/jf5018143>.
178. AIDER, M., HALLEUX, D. D. Isomerization of lactose and lactulose production: Review. In: *Trends in Food Science & Technology*, 2007, 18 (7), pp. 356-364. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2007.03.005>.
179. SCHUSTER-WOLFF-BÜHRING, R., FISCHER, L., HINRICHS, J. Production and physiological action of the disaccharide lactulose. In: *International Dairy Journal*, 2010, 20(11), pp. 731-741. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2010.05.004>.
180. BOLOGA, M.; SPRINCHAN, E.G.; BOLOGA, A.M. Recovery of Lactulose Products and Protein–Mineral Concentrate. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2008, nr. 5(44), pp. 410-414. ISSN 1068-3755. <https://doi.org/10.3103/S1068375508050128>.
181. LASSAK, J., SIEBER, A., HELLWIG, M. Exceptionally versatile take II: post-translational modifications of lysine and their impact on bacterial physiology. In: *Biological chemistry*, 2022, 403(8-9), pp. 819–858. <https://doi.org/10.1515/hsz-2021-0382>.
182. SÁNCHEZ-VIESCA, F.; GÓMEZ, R. On the regiochemistry in the heyns rearrangement. In: *American Journal of Chemistry*, 2015, 5(3): 86-89. DOI: 10.5923/j.chemistry.20150503.03.
183. PRAZERES, A.R., CARVALHO, F., RIVAS, J., Cheese whey management: a review. In: *Journal of environmental management*, 2012, 110, pp. 48–68. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.05.018>.
184. ARGENTA, A. B., SCHEER, A. D. P. Membrane separation processes applied to whey: A review. In: *Food Reviews International*, 2019, 36 (5), pp. 499–528. <https://doi.org/10.1080/87559129.2019.1649694>.
185. Goyal, C., Dhyani, P., Rai, D. C., Tyagi, S., Dhull, S. B., et al. Emerging Trends and Advancements in the Processing of Dairy Whey for Sustainable Biorefining. In: *Journal of Food Processing and Preservation*, 2022, 2023(1), pp. 6626513. <https://doi.org/10.1155/2023/6626513>.
186. MERKEL, A., ASHRAFI, A. M. An investigation on the application of pulsed electrodialysis reversal in whey desalination. In: *International Journal of Molecular Sciences*, 2019, 20(8), pp. 1918. <https://doi.org/10.3390/ijms20081918>.
187. LAPPA, I. K., PAPADAKI, A., KACHRIMANIDOU, V., TERPOU, A., KOULOGLIOTIS, D., ERIOTOU, E., KOPSAHELIS, N. Cheese whey processing: Integrated biorefinery concepts and emerging food applications. In: *Foods*, 2019, 8(8), pp. 347. <https://doi.org/10.3390/foods8080347>.
188. VARGAS, J., DIEZ, N. Protein recovery from residual bovine whey: Influence of acid thermo-coagulation. In: *Bionatura*, 2021, 6(1), pp. 1-6. DOI:10.21931/RB/2021.06.01.24.
189. GUINEE, T. P. Effect of high-temperature treatment of milk and whey protein denaturation on the properties of rennet–curd cheese: A review. In: *International Dairy Journal*, 2021, 121, pp. 105095. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2021.105095>.

190. ASENJO, J. A., ANDREWS, B. A. Aqueous two-phase systems for protein separation: Phase separation and applications. In: *Journal of Chromatography A*, 2012, 1238, pp. 1–10. doi:10.1016/j.chroma.2012.03.049 .
191. GLYK, A., SCHEPER, T., BEUTEL, S. PEG–Salt aqueous two-phase systems: An attractive and versatile liquid–Liquid extraction technology for the downstream processing of proteins and enzymes. In: *Applied microbiology and biotechnology*, 2015, 99(16), pp. 6599–6616. <https://doi.org/10.1007/s00253-015-6779-7> .
192. RAJA, S., MURTY, V. R., THIVAHARAN, V., RAJASEKAR, V., RAMESH, V. Aqueous two phase systems for the recovery of biomolecules – A review. In: *Science and Technology*, 2011, 1, pp. 7–16. doi:10.5923/j. scit.20110101.02.
193. GAI, Q., QU, F., ZHANG, T., ZHANG, Y. Integration of carboxyl modified magnetic particles and aqueous two-phase extraction for selective separation of proteins. In: *Talanta*, 2011, 85(1), pp. 304–309. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.03.055> .
194. DOMÍNGUEZ-PUERTO, R., VALLE-GUADARRAMA, S., GUERRA-RAMÍREZ, D., HAHN-SCHLAM, F. Purification and concentration of cheese whey proteins through aqueous two phase extraction. In: *CyTA - Journal of Food*, 2018, 16 (1), pp. 452–459. <https://doi.org/10.1080/19476337.2017.1420100> .
195. SU, H., WANG, Z., TAN, T. Preparation of a surface molecular-imprinted adsorbent for Ni²⁺ based on *Penicillium chrysogenum*. In: *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2005, 80(4), pp. 439–444. <https://doi.org/10.1002/jctb.1206> .
196. SU, H., ZHAO, Y., LI, J., TAN, T. Short communication: biosorption of Ni₂. By the surface molecular imprinting adsorbent. In: *Process Biochemistry*, 2006, 41(6), pp. 1422–1426. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.12.024> .
197. SUBBIAH PRABHAKARAN, G. Y., MOLITOR, M., GOVINDASAMY-LUCEY, S., LUCEY, J. A. Heat-stable whey protein isolate made using isoelectric precipitation and clarification. In: *Journal of dairy science*, 2024, 107(9), pp. 6629–6642. <https://doi.org/10.3168/jds.2024-24671>
198. BRAMAUD, C., AIMAR, P., DAUFIN, G. Whey protein fractionation: isoelectric precipitation of alpha-lactalbumin under gentle heat treatment. In: *Biotechnology and bioengineering*, 1997, 56(4), p. 391–397. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0290\(19971120\)56:4<391::AID-BIT5>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0290(19971120)56:4<391::AID-BIT5>3.0.CO;2-J).
199. MIŠÚN, D., ČURDA, L., JELEN, P. Batch and continuous hydrolysis of ovine whey proteins. In: *Small Ruminant Research*, 2008, 79 (1), pp. 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.smallrumres.2008.07.008> .
200. ETZEL, M.R. Manufacture and use of dairy protein fractions. In: *The Journal of Nutrition*, 2004, 134(4), pp. 996S–1002S. <https://doi.org/10.1093/jn/134.4.996S> .
201. EL-SAYED, M.M.H., CHASE, H.A. Purification of the two major proteins from whey concentrate using a cation-exchange selective adsorption process. In: *Biotechnology progress*, 2010, 26(1), pp. 192–199. <https://doi.org/10.1002/btpr.316> .

202. SANTOS, M.J., TEIXEIRA, J., RODRIGUES, L.R. Fractionation of the major whey proteins and isolation of β -Lactoglobulin variants by anion exchange chromatography. In: *Separation and Purification Technology*, 2012, 90, pp.133-139. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.030> .
203. RIERA, F.; GONZÁLEZ, P.; MURO, C. Whey cheese: Membrane technology to increase yields. In: *The Journal of dairy research*, 2016, 83(1), pp. 96–103. <https://doi.org/10.1017/S0022029915000679> .
204. CARTER, B.G.; CHENG, N.; KAPOOR, R.; MELETHATAYIL, G.H.; DRAKE, M.A. Invited review: Microfiltration-derived casein and whey proteins from milk. In: *Journal of Dairy Science*, 2021, 104(3), pp. 2465-2479. <https://doi.org/10.3168/jds.2020-18811> .
205. MACEDO, A.; DUARTE, E.; FRAGOSO, R. Assessment of the performance of three ultrafiltration membranes for fractionation of ovine second cheese whey. In: *International Dairy Journal*, 2015, 48, pp. 31-37. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2014.12.003> .
206. MACEDO, A.; MONTEIRO, J.; DUARTE, E. A contribution for the valorisation of sheep and goat cheese whey through nanofiltration. In: *Membranes*, 2018, 8 (4), pp. 114. <https://doi.org/10.3390/membranes8040114> .
207. ATRA, R., VATAI, R.G., BEKASSY-MOLNAR, E., BALINT, A. Investigation of Ultra- and Nanofiltration for utilization of whey protein and lactose. In: *Journal of Food Engineering*, 2005, 67 (3), pp. 325-332. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.04.035> .
208. AKPINAR BAYIZIT, A., OZCAN, T., YILMAZ-ERSAN, L. Membrane processes in production of functional whey components. In: *Mljekarstvo*, 2009, 59 (4), pp. 282-288. <https://hrcak.srce.hr/45048>.
209. BENNANI, C.F., OUSJI, B., ENNIGROU, D.J. Reclamation of dairy wastewater using ultrafiltration process. In: *Desalination and Water Treatment*, 2015, 55(2), pp. 297-303. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.913996> .
210. PANESAR, P.S., KUMARI, S. Lactulose: production, purification and potential applications. In: *Biotechnology Advances*, 2011, 29 (6), pp. 940-948. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.08.008> .
211. SONG, Y.S., LEE, H.U., PARK, C., KIM, S.W. Optimization of lactulose synthesis from whey lactose by immobilized β -galactosidase and glucose isomerase. In: *Carbohydrate Research*, 2013, 369, pp. 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.carres.2013.01.002> .
212. LAPPA, I. K., PAPADAKI, A., KACHRIMANIDOU, V., TERPOU, A., KOULOGLIOTIS, D., ERIOTOU, E., KOPSAHELIS, N. Cheese whey processing: Integrated biorefinery concepts and emerging food applications. In: *Foods*, 2019, 8(8), pp. 347. <https://doi.org/10.3390/foods8080347> .
213. SONG, Y.S., LEE, H.U., PARK, C., KIM, S.W. Batch and continuous synthesis of lactulose from whey lactose by immobilized β -galactosidase. In: *Food Chemistry*, 2013, 136(2), pp. 689-694. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.08.074> .
214. RYAN, M.P., WALSH, G. The biotechnological potential of whey. In: *Rev Environ Sci Biotechnol*, 2016, 15, pp. 479–498 <https://doi.org/10.1007/s11157-016-9402-1> .

215. ВОЛОДИН Д. Н., ТОПАЛОВ В. К., КУЛИКОВА И. К., ЕВДОКИМОВ И. А., ХАЗОВ Д. С., СОРОКИН К. Ю. Эффективность деминерализации молочной сыворотки: анализ методов и оптимизация их использования. *Молочная промышленность*, 2020 4, с. 50-55. DOI: <https://doi.org/10.21603/1019-8946-2024-4-6>.
216. CHEN, G. Q., ESCHBACH, F. I., WEEKS, M., GRAS, S. L., KENTISH, S. E. Removal of lactic acid from acid whey using electrodialysis. In: *Separation and Purification Technology*, 2016, 158, pp. 230-237. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.016>.
217. DIBLÍKOVÁ, L., ČURDA, L., HOMOLOVÁ, K. Electrodialysis in whey desalting process. In: *Desalination and Water Treatment*, 2010, 14(1-3), pp. 208-213. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1057>.
218. GREITER, M., NOVALIN, S., WENDLAND, M., KULBE, K. Desalination of whey by electrodialysis and ion exchange resins: Analysis of both processes with regard to sustainability by calculating their cumulative energy demand. In: *Journal of Membrane Science*, 2002, 210(1), pp. 91-102. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(02\)00378-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00378-2).
219. ХОМЕНКОВ, А., ИЛЬИНА, С.Ю., КАЙГОРОДОВА, О. Использование электродиализа в процессе переработки молочной сыворотки. In: *Научный диалог: Молодой учёный*, 2018, с. 31. doi: 10.18411/spc-22-01-2018-09.
220. MERKEL, A., ASHRAFI, A.M. An investigation on the application of pulsed electrodialysis reversal in whey desalination. In: *International journal of molecular sciences*, 2019, 20 (8), pp. 1918. <https://doi.org/10.3390/ijms20081918>.
221. PALADII, I., VRABIE, E., BOLOGA, M., STEPURINA, T., POLIKARPOV, A. Electrical aspects at the electroactivation of dispersed media. In: *Modern Technologies in the Food Industry*, Ed. 5, 20-22 octombrie 2022, Chişinău. Chişinău, Republica Moldova: 2022, p. 20. ISBN (pdf) 978-9975-45-851-1 https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/20_46.pdf
222. БАХИР, В.М., Электрохимическая активация: ключ к экологически чистым технологиям водоподготовки, *Водоснабжение И Канализация*, 2012, № 1–2, с. 89 - 104. https://oilsmedia.delfinrus.com/userfiles/informers/2012_vk-1-2_vmb.pdf.
223. LIATO, V., LABRIE, S., BENALI, M., AÏDER, M. Ion exchange membrane-assisted electro-activation of aqueous solutions: Effect of the operating parameters on solutions properties and system electric resistance. In: *Process Safety and Environmental Protection*, 2014, 93, pp. 124-138. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.005>
224. AIDER, M., GIMENEZ-VIDAL, M. Lactulose synthesis by electro isomerization of lactose: Effect of lactose concentration and electric current density. In: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2012, 16, pp.163-170. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2012.05.007>.
225. КИРПИЧНИКОВ П.А., БАХИР В.М., ГАМЕР П.У., ДОБРЕНЬКОВ Г.А., ЛИАКУМОВИЧ А.Г., ФРИДМАН Б.С., АГАДЖАНИЯН С.И. О природе электрохимической активации сред //Докл. АН СССР, Т. 286, № 3, 1986, с. 663-666.

226. БОРИСЕНКО А. А., ЗУБКОВА Н. В., БОРИСЕНКО Л. А., и др. Электроактивированная питьевая вода: качество и безопасность. In: *Вестник СКО АТН РФ "Технология живых систем"*. Выпуск 1. Ставрополь: ГОУВПО "СевКавГТУ". 2001. с. 52 - 55.
227. ФАДЕЕВ А.А., ШЕСТАКОВ И.Я., и др. Способ понижения активной реакции среды (pH) сточных вод гальванических производств // *Проблемы экологии и развития городов: сборник статей 2-ой Всероссийской научно-практической конференции*, Красноярск, 2001, с. 29 – 33
228. ПРИЛУЦКИЙ В.И., БАХИР В.М. Электрохимически активированная вода: аномальные свойства, механизм биологического действия. М.: ВНИИИМТ, 1997, 228 с
229. БАХИР В.М., ЗАДОРОВНИЙ Ю.Г., ЛЕОНОВ Б.И., ПАНИЧЕВА С.А., ПРИЛУЦКИЙ В.И. Электрохимическая активация: очистка воды и получение полезных растворов. М.: ВНИИИМТ, 2001, 176 с.
230. ТОМИЛОВ, А.П. Электрохимическая активация - новое направление прикладной электрохимии. In: *Жизнь и безопасность*, №3, 2002, с. 302 – 307.
231. БАХИР В.М., ЗАДОРОВНИЙ Ю.Г. *Электрохимические реакторы РПЭ*. -М.: Гиперокс, 1991, 35 с.
232. БАХИР В.М., АТАДЖАНОВ А.Р., МАМАДЖАНОВ У.Д., АЛЕХИН С.А., МАРИАМПОЛЬСКИЙ Н.А., НАДЖИМИТДИНОВ А.Х. *Активированные вещества. Некоторые вопросы теории и практики* // Изв. АН УзССР. Сер. Техн. Наук № 5., 1981, с. 68-72
233. ИСТОМИНА Н.В., СОСНОВСКАЯ Н.Г., КОВАЛЮК Е.Н. Оборудование электрохимических производств. Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. – Ангарск: АГТА, 2010. – 100 с.
234. ФАДЕЕВ А.А., ШЕСТАКОВ И.Я., и др. Электрохимическая коррекция активной реакции среды сточных вод // *Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов: Тезисы докладов III Всероссийской научно-практической конференции с международным участием* / Под общ. ред. П.И. Пимашкова. Красноярск: Изд-во КГТУ, 2001, с. 60 – 62
235. Задорожний Ю.Г., Бахир В.М., et al. *Устройство для электрохимической обработки жидкости*. Патент СССР № 1634643. Опубликовано: 02.12.1986. www.fips.ru
236. БОРИСЕНКО А. А., ШАМАНАЕВА Е. А. Классификация установок для электрохимической активации жидкостей. In: *Сборник научных трудов. Серия "Продовольствие"*. Выпуск 6. Ставрополь: ГОУВПО "СевКавГТУ", 2003, с. 119 - 124.
237. AIDER, M., GNATKO, E., BENALI, M., PLUTAKHIN, G., KASTYUCHIK, A. Electro-activated aqueous solutions: Theory and application in the food industry and biotechnology. In: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2012, 15, pp. 38-49. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2012.02.002> .
238. MIRCEA, BOLOGA, ELVIRA, VRABIE, EVGHENII, MAXIMUK, PALADII, IRINA, POLICARPOV, ALBERT, GONCEARUC, VALERIU, SPRINCEAN, CATALINA. *Electrolizor cu fisuri*, Brevet de invenție 1325 (13) Y, Institutul de Fizică Aplicată. Nr. depozit, s2018 0079. Data depozit 25.07.2018. Publicat 31.10.2019. In: BOPI. 2019, nr.3, pp. 55-56.

239. VRABIE E.; SAJIN T.; BOLOGA M.; **PALADII I.**; POLICARPOV A.; VRABIE V.; STEPURINA T.; GONCIARUC V.; SPRINCEAN C. *Procedeu de obținere din zer a concentratului proteic mineral înnobilitat cu alfa-lactalbumină*. Brevet de invenție 1547 Y, Int. Cl.: A23N 1/00, Institutul de Fizică Aplicată. Nr. depozit, s 2020 0055. Data depozit 29.05.2020. Publicat 31.07.2021. In: BOPI. 2021, nr. 7, pp. 41-42.
240. BOLOGA, M.; VRABIE, E.; SAJIN, T.; **PALADII, I.**; POLICARPOV, A.; VRABIE, V.; STEPURINA, T.; SPRINCEAN, C. *Procedeu de obținere a concentratelor proteice minerale înnobilate cu beta-lactoglobuline*. Brevet de Invenție 1637 Y Institutul de Fizică Aplicată. Nr. depozit, s 2021 0106. Data depozit 13.12.2021. Publicat 31.08.2022. In: BOPI. 2022, nr. 8.
241. BRANDELLI, A., DAROIT, D. J., CORRÊA, A. P. F. Whey as a source of peptides with remarkable biological activities. In: *Food Research International*, 2015, 73, pp. 149-161. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2015.01.016> .
242. FOX, P.F., GUINEE, T.P., COGAN, T.M., MCSWEENEY, P.L.H. Whey and Whey Products. In: *Fundamentals of Cheese Science*. Springer, Boston, MA. 2017, pp 755–769. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-7681-9_22 .
243. KILARA, A. Whey and Whey Products. In: *Dairy Processing and Quality Assurance*. Book Editor(s):Ramesh C. Chandan, Arun Kilara, Nagendra P. Shah. 2015, pp. 349-366. <https://doi.org/10.1002/9781118810279.ch15> .
244. CHEGINI, G.R., TAHERI, M. Whey powder: Process technology and physical properties: A review. In: *Middle East Journal of Scientific Research*, 2013, 13(10), pp. 1377-1387. 10.5829/idosi.mejsr.2013.13.10.1239.
245. OZEL, B., MCCLEMENTS, D. J., ARIKAN, C., KANER, O., OZTOP, M. H. Challenges in dried whey powder production: Quality problems. In: *Food Research International*, 2022, 160, pp. 111682. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2022.111682> .
246. KELLY, P. M. Whey powder, demineralized whey powder and delactosed whey. In: *Encyclopedia of Dairy Sciences (Third Edition)*, 2022, pp. 174-185. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818766-1.00162-8> .
247. GERNIGON, G., SCHUCK, P., JEANTET, R., BURLING, H. Whey Processing. Demineralization. In: *Encyclopedia of Dairy Sciences (Second Edition)*, 2010, pp. 738-743. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374407-4.00496-9> .
248. BACENETTI, J., BAVA, L., SCHIEVANO, A., ZUCALI, M. Whey protein concentrate (WPC) production: Environmental impact assessment. In: *Journal of Food Engineering*, 2018, 224, pp. 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.12.018> .
249. RAO, A. Whey Protein Concentrate (WPC) and Isolate (WPI). *Encyclopedia of Dairy Sciences (Third Edition)*, 2021, pp. 186-194. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818766-1.00275-0> .

250. GUO, M., WANG, G. History of Whey Production and Whey Protein Manufacturing. In: *Whey Protein Production, Chemistry, Functionality, and Applications*, Book Editor(s):Mingruo Guo. 2019, John Wiley & Sons Ltd. pp. 1-12. <https://doi.org/10.1002/9781119256052.ch1> .
251. GARBA, U., KAUR, S. Protein isolates: Production, functional properties and application. In: *International Journal of Current Research and Review*, 2014, 6(3), pp. 35-45. https://www.researchgate.net/publication/260210570_PROTEIN_ISOLATES_PRODUCTION_FUNCTIONAL_PROPERTIES_AND_APPLICATION
252. JIMÉNEZ, X.T., CUENCA, A.A., JURADO, A.T., CORONA, A.A., URISTA, C.M. Traditional methods for whey protein isolation and concentration: Effects on nutritional properties and biological activity. In: *Journal of the Mexican Chemical Society*, 2012, 56(4), pp. 369-377. DOI: <https://doi.org/10.29356/jmcs.v56i4.246> .
253. ARAB, S.A., KAEMIPOOR, M., ALKHALEEL, R., MAHDIAN, A. Recent Trends in Developing Whey Products by Advanced Technologies. In: *Scholars Academic Journal of Biosciences*, 2023, 11(2), pp. 74-79. DOI: 10.36347/sajb.2023.v11i02.006 .
254. CHATURIKA JEEWANTHI, R. K., LEE, K., PAIK, D. Improved Functional Characteristics of Whey Protein Hydrolysates in Food Industry. In: *Korean Journal for Food Science of Animal Resources*, 2015, 35(3), pp.350. <https://doi.org/10.5851/kosfa.2015.35.3.350> .
255. SILVESTRE, M., SILVA, M., SILVA, V., SOUZA, M., JUNIOR, C., de OLIVEIRA, W. Analysis of whey protein hydrolysates: Peptide profile and ACE inhibitory activity. In: *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2012, 48(4), pp. 747-757. <https://doi.org/10.1590/S1984-82502012000400019>.
256. GIROLDI, M., GRAMBUSCH, I. M., NEUTZLING LEHN, D., VOLKEN DE SOUZA, C. F. Encapsulation of dairy protein hydrolysates: Recent trends and future prospects. In: *Drying Technology*, 2021, 39(11), pp. 1513–1528. <https://doi.org/10.1080/07373937.2021.1906695> .
257. Burrington, K.J. 2013. Technical Report: Milk Fractionation Technology and Emerging Milk Protein Opportunities. Dairy Research Institute. <https://www.thinkusadairy.org/resources-and-insights/resources-and-insights/application-and-technical-materials/milk-fractionation-technology-and-emerging-opportunities>
258. SOLTANI, M., SAY, D., GUZELER, N. Functional properties and nutritional quality of whey proteins. In: *Journal of International Environmental Application and Science*, 2017, 12(4), pp. 334-338. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/568210>
259. MEHRA, R., KUMAR, H., KUMAR, N., RANVIR, S., JANA, A., et al. Whey proteins processing and emergent derivatives: An insight perspective from constituents, bioactivities, functionalities to therapeutic applications. In: *Journal of Functional Foods*, 2021, 87, pp. 104760. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2021.104760> .

260. ABD EL-SALAM, M. H., EL-SHIBINY, S., SALEM, A. Factors Affecting the Functional Properties of Whey Protein Products: A Review. In: *Food Reviews International*, 2009, 25(3), pp. 251–270. <https://doi.org/10.1080/87559120902956224> .
261. Soumati, B., Atmani, M., Benabderrahmane, A., Benjelloun, M. Whey valorization – innovative strategies for sustainable development and value-added product creation. In: *Journal of Ecological Engineering*, 2023, 24 (10), pp. 86–104. DOI: <https://doi.org/10.12911/22998993/169505> .
262. McCLEMENTS, D. J. Whey Protein-Stabilized Emulsions. In: *Whey Processing, Functionality and Health Benefits*. Book Editor(s): Charles I. Onwulata Ph.D., Peter J. Huth. 2008, pp. 63-97. <https://doi.org/10.1002/9780813803845.ch4> .
263. KIM, W., WANG, Y., SELOMULYA, C. Dairy and plant proteins as natural food emulsifiers. In: *Trends in Food Science & Technology*, 2020, 105, pp. 261-272. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.09.012> .
264. ADJONU, R., DORAN, G., TORLEY, P., AGBOOLA, S. Whey protein peptides as components of nanoemulsions: A review of emulsifying and biological functionalities. In: *Journal of Food Engineering*, 2014, 122, pp. 15-27. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.08.034> .
265. GHANIMAH, M. A. Functional and technological aspects of whey powder and whey protein products. In: *International Journal of Dairy Technology*, 2018, 71(2), pp. 454-459. <https://doi.org/10.1111/1471-0307.12436> .
266. SOARES DE CASTRO, R.J., ALICIANE, F.D.M., OHARA, A., OKURO, P.K., et al. Whey protein as a key component in food systems: Physicochemical properties, production technologies and applications. In: *Food Structure*, 2017, 14, 17-29. <https://doi.org/10.1016/j.foostr.2017.05.004> .
267. Shinde, G., Kumar, R., Chauhan, S., Subramanian, V., Nadasabapathi, S. Whey Proteins: A potential ingredient for food industry- A review. In: *Asian Journal of Dairy and Food Research*, 2018, 37(4), pp. 283-290. DOI: [10.18805/ajdfr.DR-1389](https://doi.org/10.18805/ajdfr.DR-1389) .
268. WAGNER, J., BILIADERIS, C. G., MOSCHAKIS, T. Whey proteins: Musings on denaturation, aggregate formation and gelation. In: *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2020, 60(22), pp. 3793–3806. <https://doi.org/10.1080/10408398.2019.1708263> .
269. BRODKORB, A., CROGUENNEC, T., BOUHALLAB, S., KEHOE, J.J. Heat-Induced Denaturation, Aggregation and Gelation of Whey Proteins. In: McSweeney, P., O'Mahony, J. (eds) *Advanced Dairy Chemistry*. Springer, New York, NY. 2016, pp 155–178. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2800-2_6 .
270. DOMIAN, E., MAŃKO-JURKOWSKA, D. The effect of homogenization and heat treatment on gelation of whey proteins in emulsions. In: *Journal of Food Engineering*, 2022, 319, pp. 110915. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2021.110915> .
271. KHARLAMOVA, A., NICOLAI, T., CHASSENIEUX, C. Calcium-induced gelation of whey protein aggregates: Kinetics, structure and rheological properties. In: *Food Hydrocolloids*, 2018, 79, pp. 145-157. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.11.049> .

272. KRÓLCZYK, J. B., DAWIDZIUK, T., JANISZEWSKA-TURAK, E., SOŁOWIEJ, B. Use of whey and whey preparations in the food industry – a Review. In: *Polish Journal of Food and Nutrition Sciences*, 2016, 66(3), pp. 157-165. <https://doi.org/10.1515/pjfn-2015-0052> .
273. KRITI, S., CHAUHAN, E.S. Multifaceted whey protein: its applications in food industry. In: *International Journal of Health Sciences and Research*, 2018, 8(10), p. 262-268. ISSN: 2249-9571. https://www.ijhsr.org/IJHSR_Vol.8_Issue.10_Oct2018/38.pdf
274. PETERS, J.P., VERGELDT, F., AS, H.V., LUYTEN, H., et al. Time domain nuclear magnetic resonance as a method to determine and characterize the water-binding capacity of whey protein microparticles. In: *Food Hydrocolloids*, 2016, 54, pp. 170-178. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.09.031> .
275. DAVIS, J.P., DOUCET, D., FOEGEDING, E.A. Foaming and interfacial properties of hydrolyzed β -lactoglobulin. In: *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 288(2), pp. 412-422. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.002> .
276. CAO, Y., XIONG, Y. L., CAO, Y., TRUE, A. D. Interfacial properties of whey protein foams as influenced by preheating and phenolic binding at neutral pH. In: *Food Hydrocolloids*, 2018, 82, pp. 379-387. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.04.020> .
277. GROSSMANN, L., BEICHT, M., REICHERT, C., WEISS, J. Foaming properties of heat-aggregated microparticles from whey proteins. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 579, 123572. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.06.037> .
278. SAJEDI, M., NASIRPOUR, A., KERAMAT, J., DESOBRY, S. Effect of modified whey protein concentrate on physical properties and stability of whipped cream. *Food Hydrocolloids*, 2014, 36, pp. 93-101. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.09.007> .
279. PELEGRINE, D.H.G., GOMES, M.T.M.S. Analysis of whey proteins solubility at high temperatures. In: *International Journal of Food Engineering*, 2012, 8(3), p. 1556. <https://doi.org/10.1515/1556-3758.1265>.
280. JEEWANTHI, R.K.C., PAIK, H.D., KIM, M.H., LEE, N.K., et al. Characteristics of whey protein hydrolysates from cheese whey, favors on various food applications. In: *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2014, 20(4), pp. 503-509 <https://doi.org/10.2298/CICEQ130221032J> .
281. GOODE K. R., BOWEN J., AKHTAR N., ROBBINS P. T., FRYER P. J. The effect of temperature on adhesion forces between surfaces and model foods containing whey protein and sugar. In: *Journal of Food Engineering*, 2013, 118(4), pp. 371-379. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.03.016> .
282. PRABHU G., U.S. Whey proteins in processed meats. U.S. Dairy Export Council, Applications Monographs. Processed meats 2006. Pp. 1–12. https://www.thinkusadairy.org/PROCESSEDMEATS_ENG.pdf
283. LESME, H., ALLEAUME, C., BOUHALLAB, S., FAMELART, M., MARZIN, C., LOPEZ-TORRES, L., PROST, C., RANNOU, C. Aroma-retention capacities of functional whey protein aggregates: Study of a strawberry aroma in solutions and in fat-free yogurts. In: *Food Research International*, 2020, 136, 109491. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109491> .

284. Mann, B., Kumari, A., Kumar, R., Sharma, R., Prajapati, K., Mahboob, S., Athira, S. Antioxidant activity of whey protein hydrolysates in milk beverage system. In: *Journal of Food Science and Technology*, 2015, 52(6), pp. 3235-3241. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1361-3> .
285. CORROCHANO, A. R., BUCKIN, V., KELLY, P. M., GIBLIN, L. Invited review: Whey proteins as antioxidants and promoters of cellular antioxidant pathways. In: *Journal of Dairy Science*, 2018, 101(6), pp. 4747-4761. <https://doi.org/10.3168/jds.2017-13618> .
286. PEÑA-RAMOS, E. A., XIONG, Y. L. Whey and soy protein hydrolysates inhibit lipid oxidation in cooked pork patties. In: *Meat Science*, 2003, 64(3), pp. 259-263. [https://doi.org/10.1016/S0309-1740\(02\)00187-0](https://doi.org/10.1016/S0309-1740(02)00187-0) .
287. ARRANZ, E., CORROCHANO, A., SHANAHAN, C., VILLALVA, M., et al. Antioxidant activity and characterization of whey protein-based beverages: Effect of shelf life and gastrointestinal transit on bioactivity. In: *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 2019, 57, pp. 102209. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.102209> .
288. GUPTA, C., PRAKASH, D. Nutraceuticals for geriatrics. In: *Journal of Traditional and Complementary Medicine*, 2014, 5(1), 5-14. <https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2014.10.004> .
289. ESPOSITO, R., TETA, J., TETA, K. Sports Nutrition. Textbook of Natural Medicine (Fifth Edition), 2019, 1035-1048.e7. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-43044-9.00139-4> .
290. MOLLEA, C., MARMO, L., BOSCO, F. Valorisation of cheese whey, a by-product from the dairy industry. In: Muzzalupo, I. (Ed.). *Food Industry. InTech*. 2013, pp. 549-588. doi: 10.5772/53159 .
291. TAPIERO H., MATHÉ G., COUVREUR P., TEW K.D. L-Arginine (review). In: *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2002, 56 (9), p. 439-445. [https://doi.org/10.1016/s0753-3322\(02\)00284-6](https://doi.org/10.1016/s0753-3322(02)00284-6) .
292. GANGURDE, H., CHORDIYA, M., PATIL, P., BASTE, N. Whey protein. In: *Scholars' Research Journal*, 2011, 1(2), 69. <https://doi.org/10.4103/2249-5975.99663> .
293. ADEELA Y., MASOOD, S.B., AYSHA, S. MUHAMMAD, S. Physicochemical and amino acid profiling of cheese whey. In: *Pakistan Journal of Nutrition*, 2013, 12, pp.455-459. DOI: [10.3923/pjn.2013.455.459](https://doi.org/10.3923/pjn.2013.455.459).
294. MORATO, P. N., LOLLO, P. C., MOURA, C. S., BATISTA, T. M., CARNEIRO, E. M., AMAYA-FARFAN, J. A dipeptide and an amino acid present in whey protein hydrolysate increase translocation of GLUT-4 to the plasma membrane in Wistar rats. In: *Food chemistry*, 2013, 139(1-4), pp. 853–859. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.12.062> .
295. VRABIE, V., BOLOGA, M., **PALADI, I.**, STEPURINA, T., POLIKARPOV, A., GONCEARUC, V., SPRINCEAN, C., VRABIE, E. Variation of the amino acid content in mineral protein concentrates at electrophysical processing of whey. In: *Modern Technologies in the Food Industry*, Ed. 4, 18-20 octombrie 2018, Chişinău. Chişinău, Republica Moldova: 2018, pp. 276-281. ISBN 978-9975-87-428-1. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/276-281_2.pdf
296. SMITHERS, G.W. Whey and whey proteins – from ‘gutter-to-gold’. In: *International Dairy Journal*, 2008, 18(7), 695-704. <https://doi.org/10.1016/j.idairyj.2008.03.008> .

297. BUCCI, L., UNLU, L. Proteins and amino acid supplements in exercise and sport. Energy yielding macronutrients and energy metabolism in sports nutrition, Driskell J., Wolinsky I., Boca Raton, FL: CRC Press. 2000, p. 191–212. https://books.google.so/books?id=jEQsT7bVJFIC&printsec=frontcover&source=gbs_atb#v=onepage&q&f=false
298. HULMI, J.J., LOCKWOOD, C.M., STOUT, J.R. Effect of protein/essential amino acids and resistance training on skeletal muscle hypertrophy: A case for whey protein. In: *Nutrition & metabolism*, 2010, 7, 51. <https://doi.org/10.1186/1743-7075-7-51> .
299. TAVARES, T.G., MALCATA, F.X. Whey proteins as sources of bioactive peptides against hypertension. In: *Bioactive food peptides in health and disease*, Hernandez-Ledesma, B. (Ed.). InTech 2013, pp. 75-114. <http://dx.doi.org/10.5772/52680> .
300. MILLWARD, D.J., LAYMAN, D. K., TOMÉ, D., SCHAAFSMA, G. Protein quality assessment: impact of expanding understanding of protein and amino acid needs for optimal health. In: *The American journal of clinical nutrition*, 2008, 87(5), pp. 1576S–1581S. <https://doi.org/10.1093/ajcn/87.5.1576S> .
301. MEISEL H., SCLIMME E. Casein-bound phosphorus and contents of free amino acids in milk subjected to different heat treatment. In: *Kieler Milchwirtschaftliche Forschungsberichte*, 1995, 47, p. 289-295. [https://www.openagrar.de/servlets/MCRFileNodeServlet/Document_derivate_00011693/1995_Kieler_MW_FoBer_v47\(4\)p289-295.pdf](https://www.openagrar.de/servlets/MCRFileNodeServlet/Document_derivate_00011693/1995_Kieler_MW_FoBer_v47(4)p289-295.pdf) .
302. WU, G. Functional amino acids in growth, reproduction, and health. In: *Advances in nutrition. An International Review Journal*, 2010, 1(1), pp.31-37. <https://doi.org/10.3945/an.110.1008> .
303. PRICE, D., JACKSON, K. G., LOVEGROVE, J. A., GIVENS, D. I. The effects of whey proteins, their peptides and amino acids on vascular function. In: *Nutrition Bulletin*, 2022, 47(1), pp. 9-26. <https://doi.org/10.1111/nbu.12543> .
304. CHAKRABARTI, S. WU, J. Bioactive peptides on endothelial function. In: *Food Science and Human Wellness*, 2016, 5, pp. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fshw.2015.11.004> .
305. MADUREIRA, A.R., TAVARES, T., GOMES, A.M., PINTADO, M.E. MALCATA, F.X. Invited review: physiological properties of bioactive peptides obtained from whey proteins. In: *Journal of Dairy Science*, 2010, 93, pp. 437–455. <https://doi.org/10.3168/jds.2009-2566> .
306. YADAV, J.S.S., YAN, S., PILLI, S., KUMAR, L., TYAGI, R.D. SURAMPALLI, R.Y. Cheese whey: a potential resource to transform into bioprotein, functional/nutritional proteins and bioactive peptides. In: *Biotechnology Advances*, 33, 2015, pp. 756–774. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.07.002> .
307. Rocha-Mendoza, D., Kosmerl, E., Krentz, A., Zhang, L., Badiger, S., et al. Invited review: Acid whey trends and health benefits. In: *Journal of Dairy Science*, 2021, 104(2), pp. 1262-1275. <https://doi.org/10.3168/jds.2020-19038> .
308. Khan, U.M., Selamoglu, Z. Nutritional and medical perspectives of whey protein: A historical overview. In: *Journal of Pharmaceutical Care*, 2020, 7(4), pp.112-117. [10.18502/jpc.v7i4.2380](https://doi.org/10.18502/jpc.v7i4.2380) .

309. PATEL, S. Functional food relevance of whey protein: A review of recent findings and scopes ahead. In: *Journal of Functional Foods*, 2015, 19, pp. 308-319. <https://doi.org/10.1016/j.jff.2015.09.040> .
310. BESEDIUK, V., YATSKOV, M., KORCHYK, N., KUCHEROVA, A., MALETSKYI, Z. Whey - From waste to a valuable resource. In: *Journal of Agriculture and Food Research*, 2024, 18, pp. 101280. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2024.101280> .
311. HOPPE, C., ANDERSEN, G. S., JACOBSEN, S., MØLGAARD, C., FRIIS, H., SANGILD, P. T., MICHAELSEN, K. F. The use of whey or skimmed milk powder in fortified blended foods for vulnerable groups. In: *The Journal of nutrition*, 2008, 138(1), pp. 145S–161S. <https://doi.org/10.1093/jn/138.1.145S>.
312. PILLAI, A.T., MORYA, S., KASANKALA, L.M. Emerging trends in bioavailability and pharmaceutical potential of whey bioactives. In: *Journal of nutrition and metabolism*, 2024, 1, 8455666. <https://doi.org/10.1155/2024/8455666> .
313. YİĞİT, A., BIELSKA, P., CAIS-SOKOLIŃSKA, D., SAMUR, G. Whey proteins as a functional food: Health effects, functional properties, and applications in food. In: *Journal of the American Nutrition Association*, 2023, 42(8), pp. 758–768. <https://doi.org/10.1080/27697061.2023.2169208> .
314. KHETO, A., ADHIKARY, U., DHUA, S., SARKAR, A., KUMAR, Y., et al. A review on advancements in emerging processing of whey protein: Enhancing functional and nutritional properties for functional food applications. In: *Food Safety and Health*, 2024, 3(1), pp. 23-45. <https://doi.org/10.1002/fsh3.12067>.
315. ZHOU, J., LIU, J., TANG, X. Effects of whey and soy protein addition on bread rheological property of wheat flour. In: *Journal of Texture Studies*, 2018, 49(1), pp. 38–46. <https://doi.org/10.1111/jtxs.12275> .
316. GUEFAI, F. Z., MARTÍNEZ-RODRÍGUEZ, A., GRINDLAY, G., MORA, J., GRAS, L. Elemental bioavailability in whey protein supplements. In: *Journal of Food Composition and Analysis*, 2022, 112, 104696. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2022.104696> .
317. GONZÁLEZ-WELLER, D., PAZ-MONTELONGO, S., BETHENCOURT-BARBUZANO, E., NIEBLA-CANELO, D., ALEJANDRO-VEGA, S. et al. Proteins and minerals in whey protein supplements. In: *Foods*, 2023,12(11), 2238. <https://doi.org/10.3390/foods12112238> .
318. MAXIMUK EVGHENII, BOLOGA MIRCEA, CONDRATENCO SERGHEI, (VRABIE) SPRÎNCEAN ELVIRA. *Electrolizor cu diafragmă*. Brevet de invenție 3496 G2. Institutul de Fizică Aplicată. Nr. depozit a 2006 0171. Data depozit 29.06.2008. Publicat 29.02.208. In: BOPI 11/2008 F1, BOPI 02/2008.
319. RESSLER, N., GAHKOFF, M., FISCHINGER, A. Improved method for determining serum protein concentration in the far ultraviolet. In: *Clinical chemistry*, 1976, 22(8), pp. 1355–1360. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/949845/>
320. LAEMMLI, U.K. Cleavage of structural proteins during the assembly of the head of bacteriophage T4. In: *Nature*, 1970, 227, pp. 680-185. DOI: 10.1038/227680a0 .
321. ITZHAKI, R. F., GILL, D. M. A Micro-Biuret method for estimating proteins. In: *Analytical biochemistry*, 1964, 9, pp. 401–410. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(64\)90200-3](https://doi.org/10.1016/0003-2697(64)90200-3) .

322. MOORE, S., SPACKMAN, D.H., STEIN, W. Chromatography of amino acids on sulfonated polystyrene resins. In: *The Journal of biological chemistry*, 1951, 192(2), pp. 663–681. <https://doi.org/10.1021/ac60139a005>
323. VRABIE, E., BOLOGA, M., **PALADII, I.**, VRABIE, V., POLIKARPOV, A., GONCIARUC, V., SPRINCEAN, C., STEPURINA, T. Nanostructuring of protein systems by electroactivation. In: *IFMBE Proceedings: 5th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering*, Ed. 5, 3-5 noiembrie 2021, Chişinău. Chişinău: Pontos, 2022, Ediția 5, Vol.87, pp. 522-529. ISSN 16800737. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92328-0_67.
324. **PALADII, I.**, VRABIE, E., VRABIE, V., BOLOGA, M., STEPURINA, T., POLIKARPOV, A., SPRINCEAN, C. Electroactivation emerging method of processing of whey with high protein content. In: *Scientific Papers. Series D. Animal Science*, 2023, vol. 66, nr. 1, pp. 465-473. ISSN 2285-5750 . https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/p-465-473.pdf.
325. **ПАЛАДИЙ, И.**, ВРАБИЕ, Э., БОЛОГА, М., ВРАБИЕ, В. , СТЕПУРИНА, Т., ПОЛИКАРПОВ, А.А., СПРИНЧАН, К.. Электроактивация – передовой метод обработки молочной сыворотки со средним содержанием белка. In: *Электронная обработка материалов*, 2023, nr. 4(59), pp. 42-53. ISSN 0013-5739. DOI: <https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.4.42>.
326. **PALADII, I.**, VRABIE, E., BOLOGA, M., VRABIE, V., STEPURINA, T., POLIKARPOV, A., SPRINCEAN, C. Electroactivation: An advanced method of processing of whey with medium protein content. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2023, vol. 59, pp. 824-835. ISSN 1068-3755. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375523060145>.
327. **ПАЛАДИЙ, И.** Выделение белково-минеральных концентратов при электроактивации молочной сыворотки с низким содержанием белка. In: *Электронная обработка материалов*, 2024, vol. 60, nr. 1, pp. 114-123. ISSN 0013-5739. DOI: <https://doi.org/10.52577/eom.2024.60.1.114>.
328. **PALADII, I.** Recovery of protein–mineral concentrates by electroactivation of whey with low protein content. In: *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2024, vol. 60, pp. 640-649. ISSN 1068-3755. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375524700261>.
329. BOLOGA, M., VRABIE, E., **PALADII, I.**, ILIASENCO, O., STEPURINA, T., VRABIE, V., POLICARPOV, A., SPRINCEAN, C.: Peculiarities of extraction of β -lactoglobulin in protein mineral concentrates at electroactivation of whey. In: *One Health & Risk Management*, 2020, 2(1), pp. 52-68. <https://doi.org/10.38045/ohrm.2021.1.06>.
330. VRABIE, E., **PALADII, I.**, BOLOGA, M., ȚISLINSKAIA, N., VRABIE, V., POLICARPOV, A., STEPURINA, T., SPRINCEAN, C. The recovery of alpha-lactalbumin at the electroactivation of whey. In: Sontea, V., Tiginyanu, I., Railean, S. (eds) 6th International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME 2023. IFMBE Proceedings, vol 91. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-42775-6_55, pp 514–527 . https://doi.org/10.1007/978-3-031-42775-6_55.

331. CAFFIN, J.P., POUTREL, B., RAINARD, P. Physiological and pathological factors influencing bovine α -Lactalbumin and β -Lactoglobulin concentrations in milk. In: *Journal of Dairy Science*, 1985, 68(5), pp.1087-1094. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(85\)80933-4](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(85)80933-4).
332. SITANGGANG, A.B., DREWS, A.R., KRAUME, M. Recent advances on prebiotic lactulose production. In: *World journal of microbiology & biotechnology*, 2016, 32(9), 154. <https://doi.org/10.1007/s11274-016-2103-7>.
333. **PALADII, I.**, VRABIE, E., BOLOGA, M., VRABIE, V., STEPURINA, T., POLICARPOV, A., SPRINCEAN, C. Sedimentarea proteinelor serice în punctul izoelectric la electroactivarea zerului. In: *Integrare prin cercetare și inovare.: Științe exacte și ale naturii*, 7-8 noiembrie 2024, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Moldova, 2024, SNE, pp. 807-814. ISBN 978-9975-62-808-2. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/807-814.pdf.
334. SINGH, H., HAVEA, P. Thermal denaturation, aggregation and gelation of whey proteins. In: Fox P.F., McSweeney, P.L.H. (Eds). *Advanced Dairy Chemistry, Vol.1. Proteins*, 3rd ed. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003, pp.1257-1283. https://doi.org/10.1007/978-1-4419-8602-3_34
335. Dissanayake, M., Vasiljevic, T. Functional properties of whey proteins affected by heat treatment and hydrodynamic high-pressure shearing. In: *Journal of Dairy Science*, 2009, 92(4), pp.1387-1397. <https://doi.org/10.3168/jds.2008-1791>.
336. **PALADII, I.**, VRABIE, E., BOLOGA, M., VRABIE, V., STEPURINA, T., POLIKARPOV, A., SPRINCEAN, C. Recovery of caseins at the electroactivation of whey. In: *Materials Science and Condensed Matter Physics, dedicated to the 60th anniversary from the foundation of the Institute of Applied Physics*, Ed. 10, 1-4 octombrie 2024, Chișinău. Chișinău, Republica Moldova: Centrul Editorial-Poligrafic al Universității de Stat din Moldova, 2024, Ediția 10, p. 175. ISBN 978-9975-62-763-4. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/p-175_7.pdf.
337. LOPEZ, M. J., MOHIUDDIN, S. S. Biochemistry, Essential Amino Acids. In: *StatPearls*. StatPearls Publishing. 2024. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK557845/>.
338. VRABIE, E., SPRINCEAN, C., **PALADII, I.**, VRABIE, V. The amino acid content in protein mineral concentrates obtained at different electrophysical processing regimes of whey. In: *Scientific Papers Series D. Animal Science*, 19-20 septembrie 2019, București. București, România: CERES Publishing House, 2019, Volume LXII, No. 1, pp. 391-397. ISSN 2285-5750; ISSN CD-ROM 2285-5769; ISSN Online 2393-2260; ISSN-L 2285-5750. https://animalsciencejournal.usamv.ro/pdf/2019/issue_1/Art59.pdf.
339. VRABIE, E., **PALADII, I.**, SPRINCEAN, C., VRABIE, V. The peculiarities of amino acid migration in protein mineral concentrates under the influence of different Ph and temperature values during electro-activation of whey. In: *Scientific Papers. Series D. Animal Science*, 2020, vol. 63, nr. 1, pp. 401-407. ISSN 2285-5750. https://animalsciencejournal.usamv.ro/pdf/2020/issue_1/Art58.pdf.

340. VRABIE, V., BOLOGA, M., **PALADII, I.**, STEPURINA, T., POLIKARPOV, A., GONCEARUC, V., SPRINCEAN, C., VRABIE, E. Variation of the amino acid content in mineral protein concentrates at electrophysical processing of whey. In: *Modern Technologies in the Food Industry*, Ed. 4, 18-20 octombrie 2018, Chişinău. Chişinău, Republica Moldova: 2018, pp. 276-281. ISBN 978-9975-87-428-1. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/276-281_2.pdf .
341. BOLOGA, M., SPRINCEAN (VRABIE), E., Maximuk, E. *Procedeu de procesare a zerului*, Brevet de invenţie 3793 G2, A23C 21/00, A23J 1/20. Institutul de Fizică Aplicată. Nr. depozit a 2008 0081. Data depozit 20.03.2008. Publicat 30.09.2008. In: BOPI. 2009, nr.1, pp. 21-22.
342. BOLOGA, M., SPRINCEAN (VRABIE), E. TATIANA, S., BOLOGA, A., POLICARPOV, A. *Procedeu de prelucrare a zerului*, Brevet de invenţie. 3924 C2, A23C 21/00, A23J 1/20, A23J 3/08. Institutul de Fizică Aplicată. Nr. depozit a 2008 0271. Data deposit 31. 10. 2008. Publicat 28.02.2010. In: BOPI. 2009. nr. 6, pp. 18-19.
343. BOLOGA, M., SPRINCEAN (VRABIE), E. TATIANA, S., BOLOGA, A., POLICARPOV, A. *Procedeu de prelucrare a zerului* Brevet de invenţie 139 Z, MD, A23C 21/00, A23J 1/20, A23J 3/08, C13K 13/00. Institutul de Fizică Aplicată. Nr. depozit s 2009 0065. Data deposit 23.04.2009. Publicat 31.10.2010. In: BOPI. 2010. nr. 2, pp. 27-28.

ANEXE

Anexa 1

Tabel A1.1. Variația voltajului (U, V) și a consumului de energie (A, W·h) la electroactivarea diferitor tipuri de zer în: EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot la $j=10\text{mA/cm}^2$

Electrolizor	Durata de procesare	$j=10\text{mA/cm}^2$					
		ZCÎP		ZCMP		ZCSP	
		U, V	A, W·h	U, V	A, W·h	U, V	A, W·h
EDP-2	5 min	5,00	0,42	5,00	0,42	6,00	0,50
	10 min	5,00	0,83	6,00	1,00	6,00	1,00
	15 min	6,00	1,50	6,00	1,50	6,00	1,50
	20 min	6,00	2,00	6,00	2,00	6,00	2,00
	25 min	6,00	2,50	7,00	2,92	7,00	2,92
	30 min	6,00	3,00	7,00	3,50	7,00	3,50
EDP-4	5 min	6,50	2,17	7,00	2,33	-	-
	10 min	6,50	4,33	7,00	4,67	-	-
	15 min	7,00	7,00	7,00	7,00	-	-
	20 min	7,00	9,33	7,00	9,33	-	-
	25 min	7,00	11,67	8,00	13,33	-	-
	30 min	10,00	20,00	10,00	20,00	-	-
EDC-3	5 min	8,00	5,33	9,00	6,00	-	-
	10 min	8,50	11,33	9,00	12,00	-	-
	15 min	8,50	17,00	9,00	18,00	-	-
	20 min	8,50	22,67	9,00	24,00	-	-
	25 min	9,00	30,00	9,00	30,00	-	-
	30 min	9,00	36,00	9,00	36,00	-	-
EDC-pilot	5 min	7,00	2,33	7,00	2,33	6,00	2,00
	10 min	7,50	5,00	7,00	4,67	6,00	4,00
	15 min	8,00	8,00	8,00	8,00	6,50	6,50
	20 min	8,00	10,67	7,50	10,00	6,00	8,67
	25 min	8,00	13,33	7,50	12,50	6,50	10,83
	30 min	10,00	20,00	7,50	15,00	7,00	14,00

Tabel A1.2. Variația voltajului (U, V) și a consumului de energie (A, W·h) la electroactivarea diferitor tipuri de zer în: EDP-2, EDP-4, EDC-3, EDC-pilot la $j=20\text{mA/cm}^2$

Electrolizor	Durata de procesare	$j=20\text{mA/cm}^2$					
		ZCÎP		ZCMP		ZCSP	
		U, V	A, W·h	U, V	A, W·h	U, V	A, W·h
EDP-2	5 min	10,00	1,67	10,00	1,67	9,00	1,50
	10 min	12,00	4,00	12,00	4,00	10,00	3,33
	15 min	15,00	7,50	13,00	6,50	11,00	5,50
	20 min	16,00	10,67	13,00	8,67	11,00	7,33
EDP-4	5 min	11,00	7,33	10,00	1,67	-	-
	10 min	10,50	14,00	11,00	3,67	-	-
	15 min	9,50	19,00	11,00	5,50	-	-
	20 min	14,50	38,67	13,00	8,67	-	-
EDC-3	5 min	14,00	18,67	14,00	18,67	-	-
	10 min	14,00	37,33	15,00	40,00	-	-
	15 min	15,50	62,00	16,00	64,00	-	-
	20 min	16,00	85,33	17,00	90,67	-	-
EDC-pilot	5 min	10,00	6,67	12,00	8,00	11,00	7,33
	10 min	12,00	16,00	12,00	16,00	11,00	14,67
	15 min	13,00	26,00	12,00	24,00	11,00	22,00

Fig. A2.1. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDP-2, după electroactivarea ZCÎP, la A – $j=10\text{mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{mA/cm}^2$

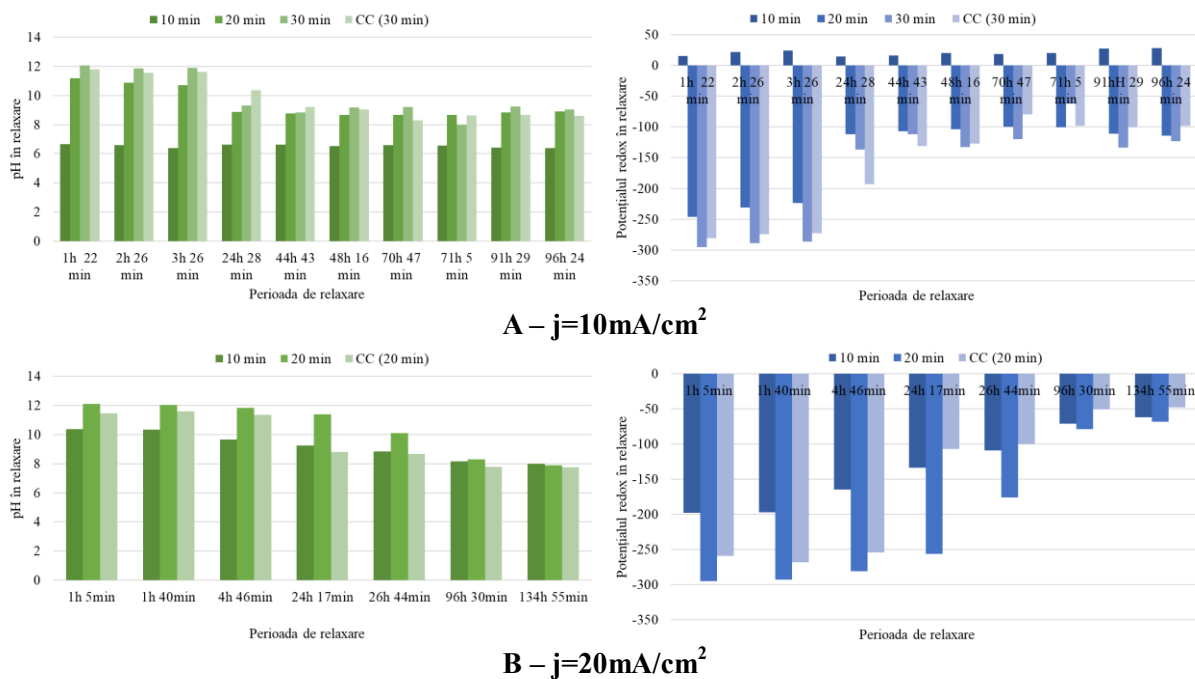


Fig. A2.2. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDP-2, după electroactivarea ZCMP, la A – $j=10\text{mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{mA/cm}^2$

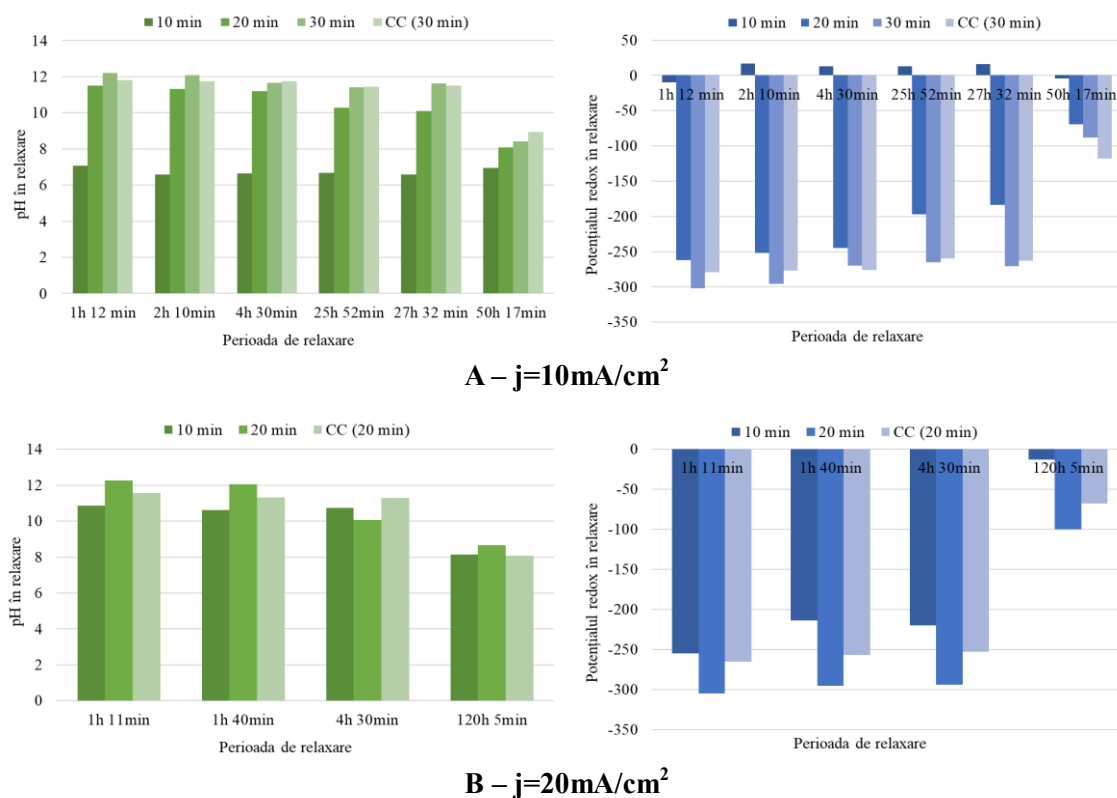


Fig. A2.3. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDP-2, după electroactivarea ZCSP, la A – $j=10\text{mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{mA/cm}^2$

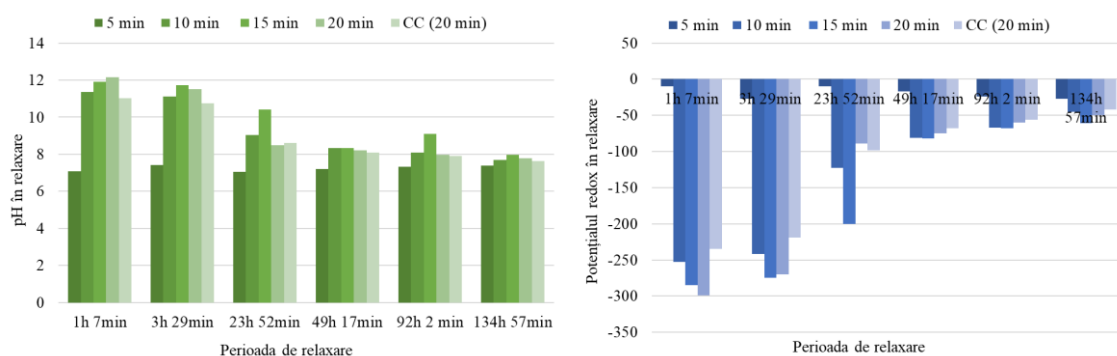
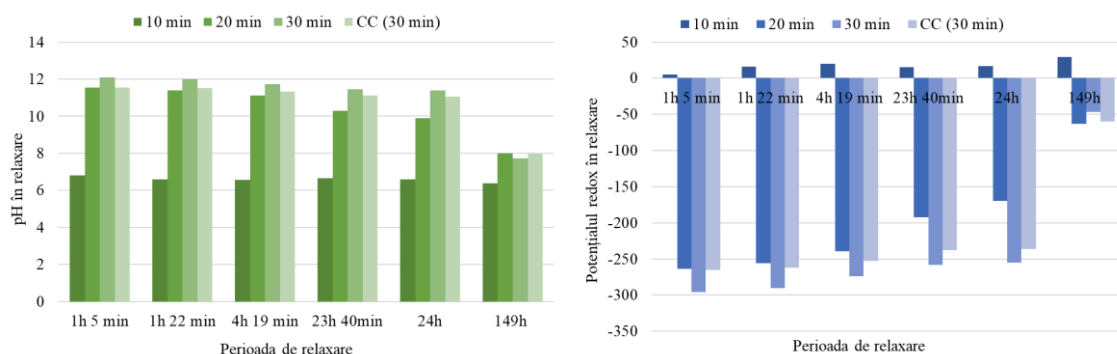


Fig. A2.4. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDP-4, după electroactivarea ZCÎP, la A – $j=10\text{mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{mA/cm}^2$

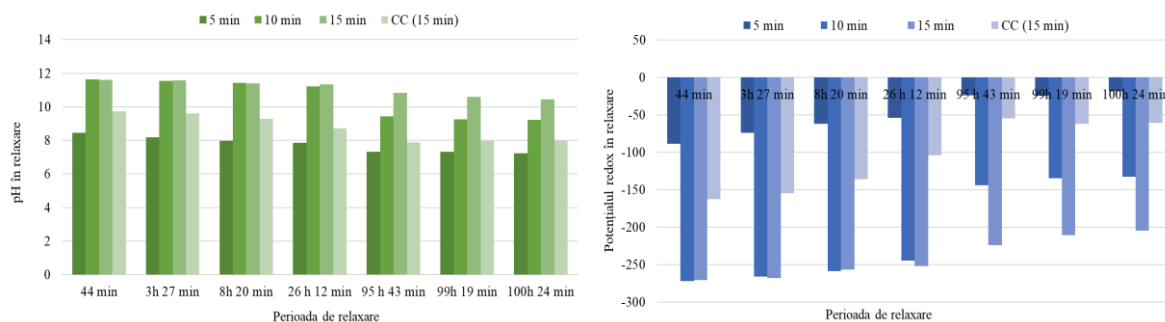
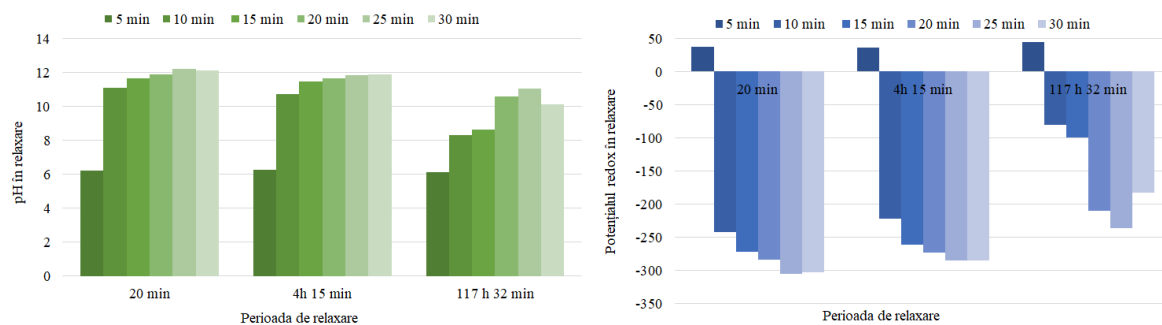


Fig. A2.5. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDP-4, după electroactivarea ZCMP, la A – $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ și B – $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

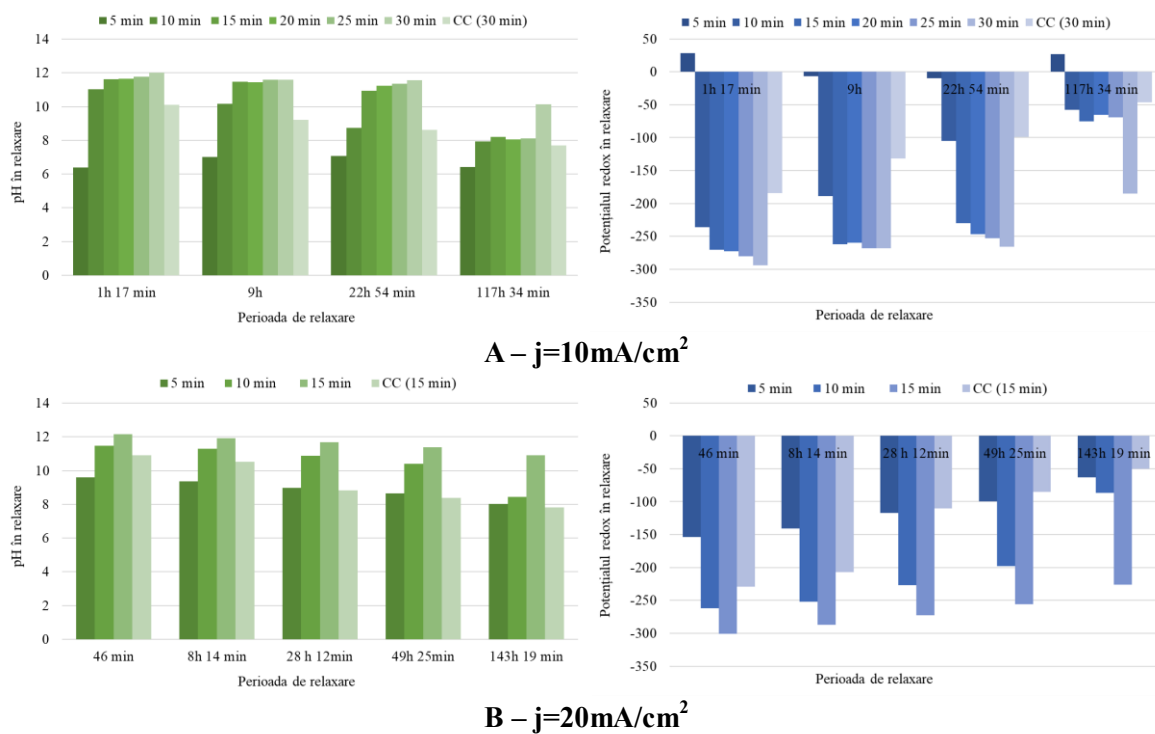


Fig. A2.6. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDC-3, după electroactivarea ZCÎP, la A – $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$ și B – $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$

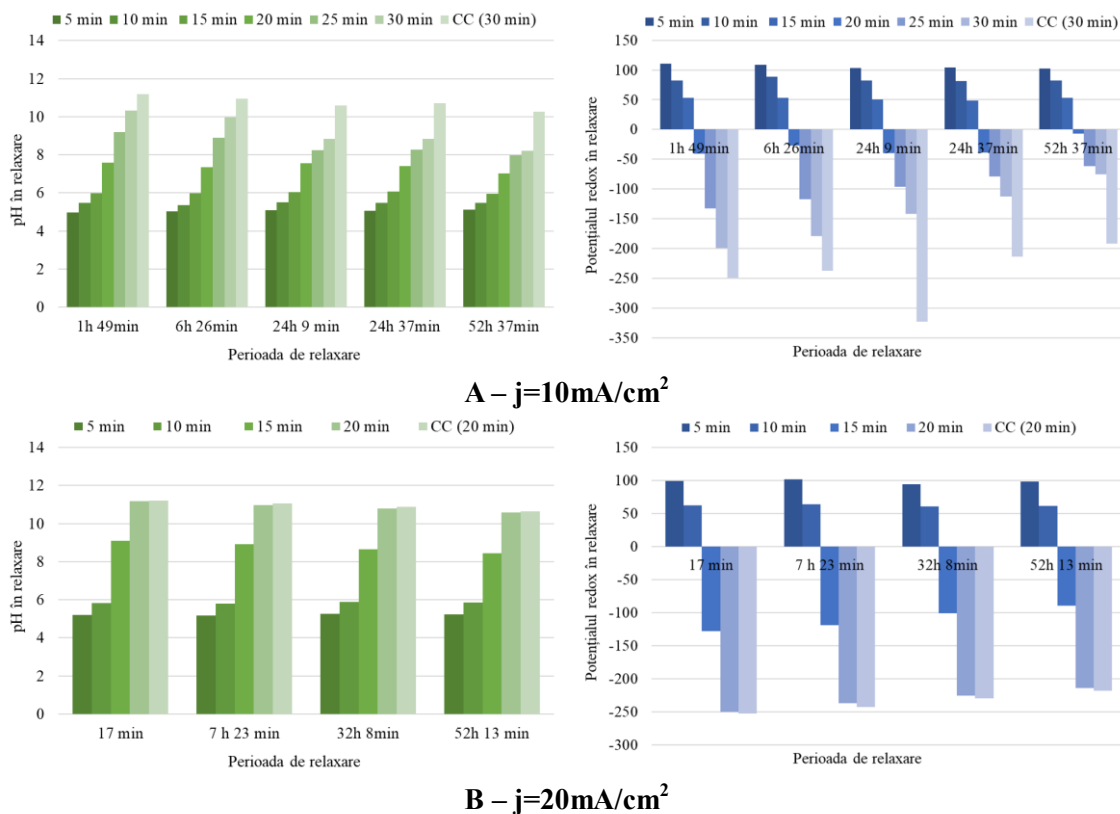


Fig. A2.7. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDC-3, după electroactivarea ZCMP, la A – $j=10\text{mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{mA/cm}^2$

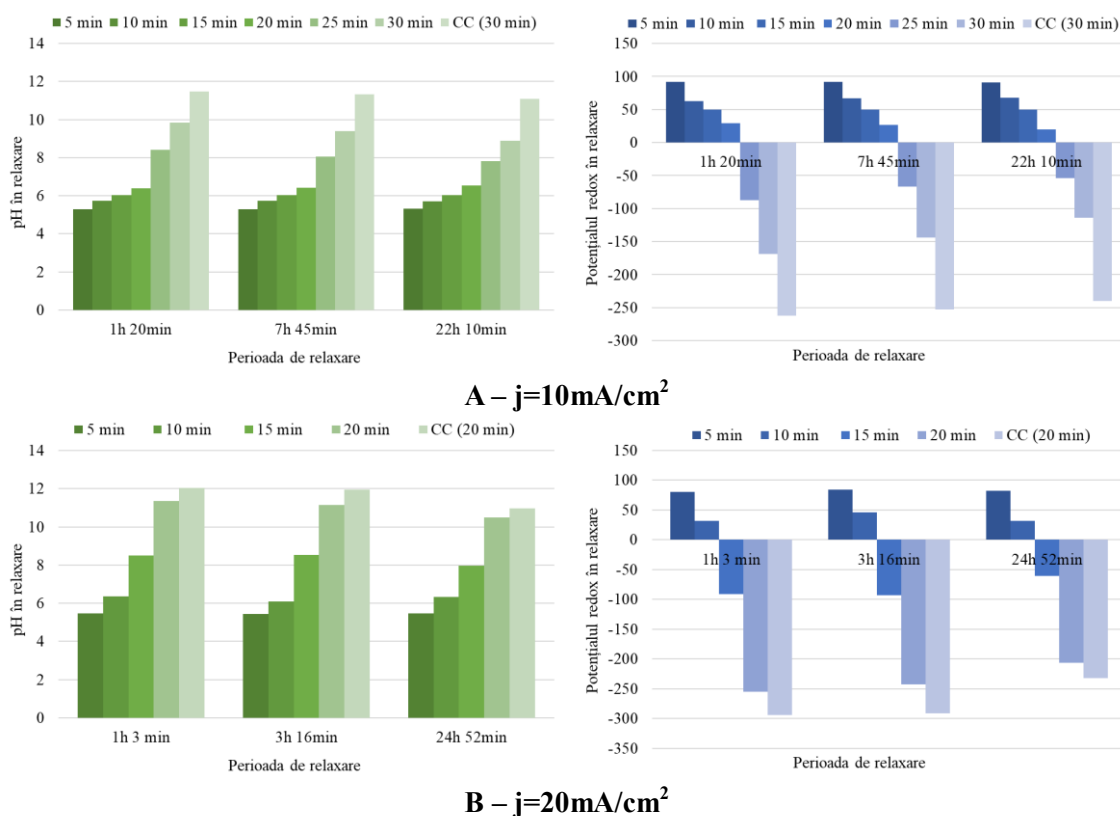


Fig. A2.8. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDC-pilot, după electroactivarea ZCÎP, la A – $j=10\text{mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{mA/cm}^2$

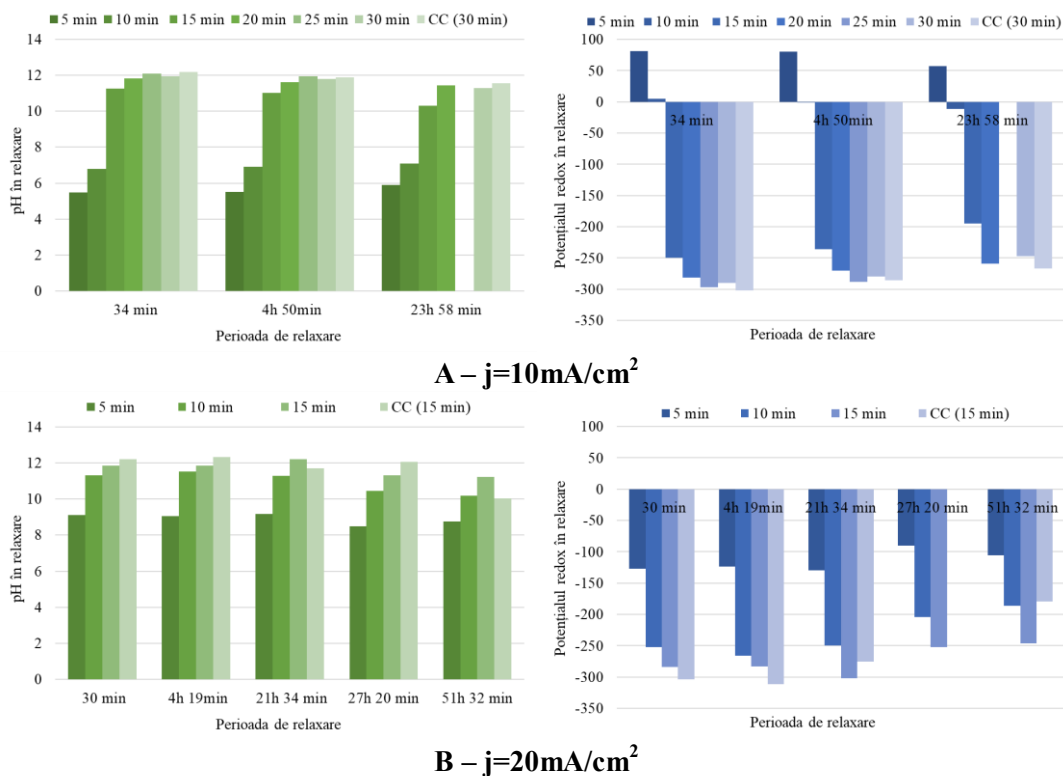


Fig. A2.9. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDC-pilot, după electroactivarea ZCMP, la A – $j=10\text{mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{mA/cm}^2$

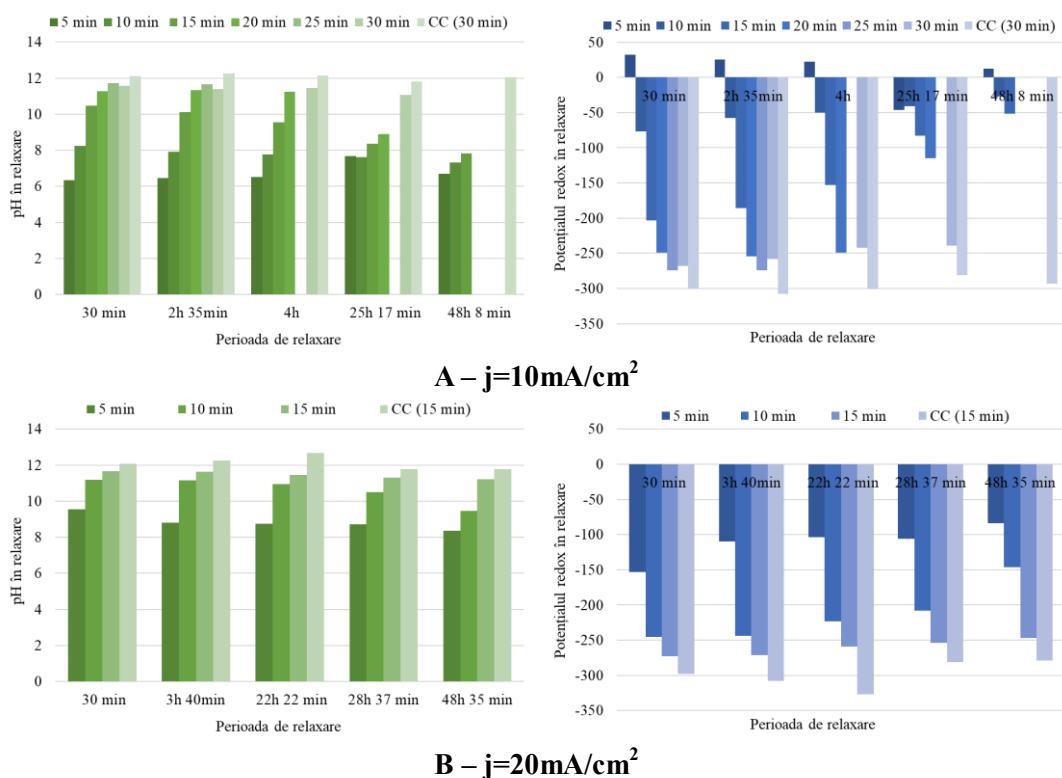


Fig. A2.10. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare în EDC-pilot, după electroactivarea ZCSP, la A – $j=10\text{mA/cm}^2$ și B – $j=20\text{mA/cm}^2$

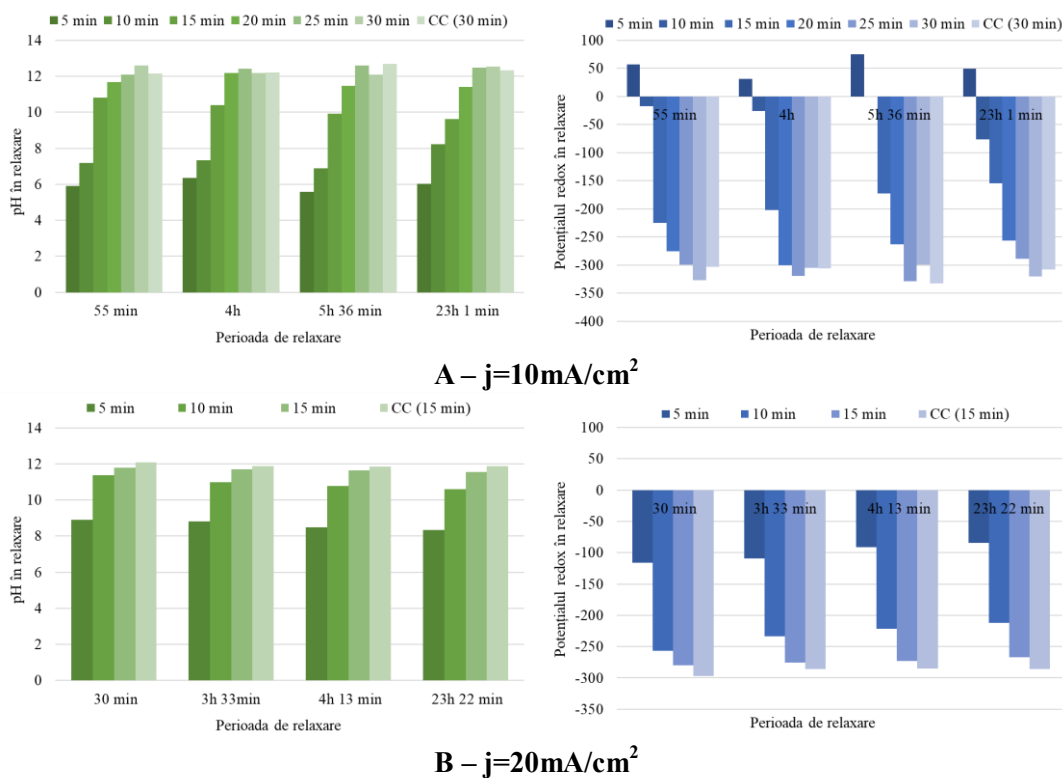


Fig. A2.11. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare după electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDP-2, la $j=20\text{mA/cm}^2$

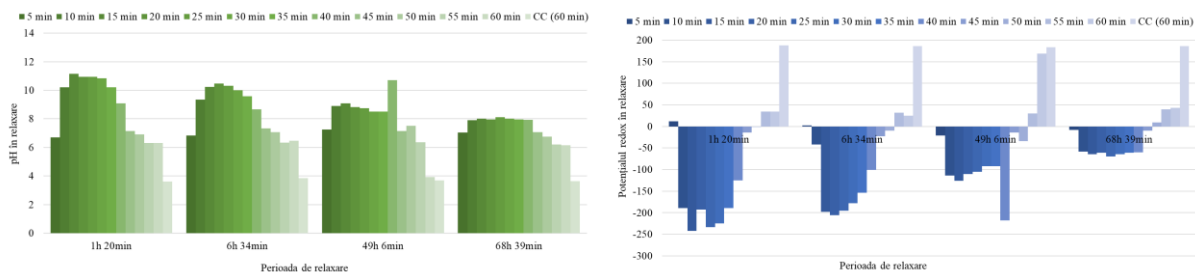


Fig. A2.12. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare după electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDC-3, la $j=20\text{mA/cm}^2$

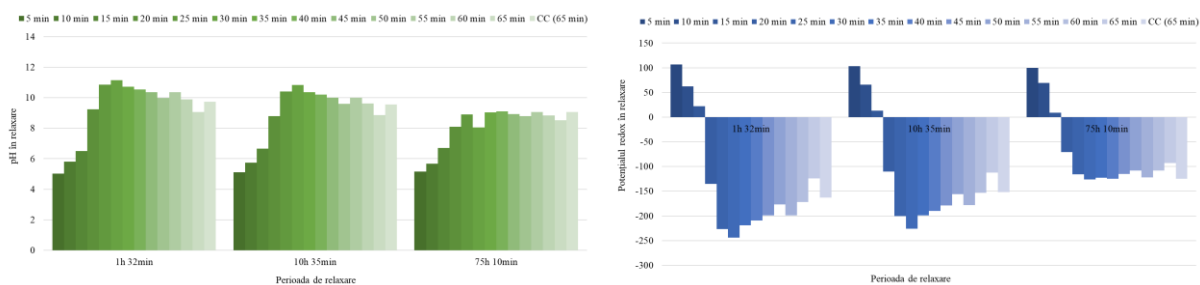


Fig. A2.13. Variația parametrilor fizico-chimici (pH; E, mV) în relaxare după electroactivarea ZCMP, regim continuu în EDP-5, la $j=20\text{mA/cm}^2$

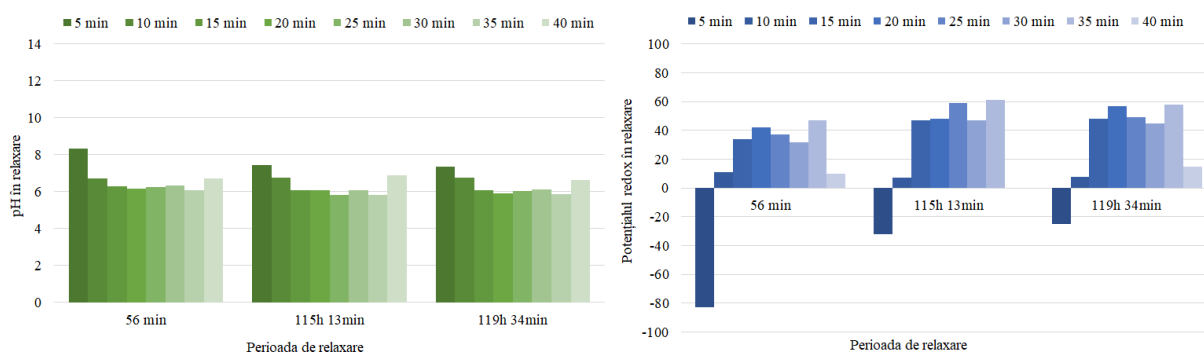
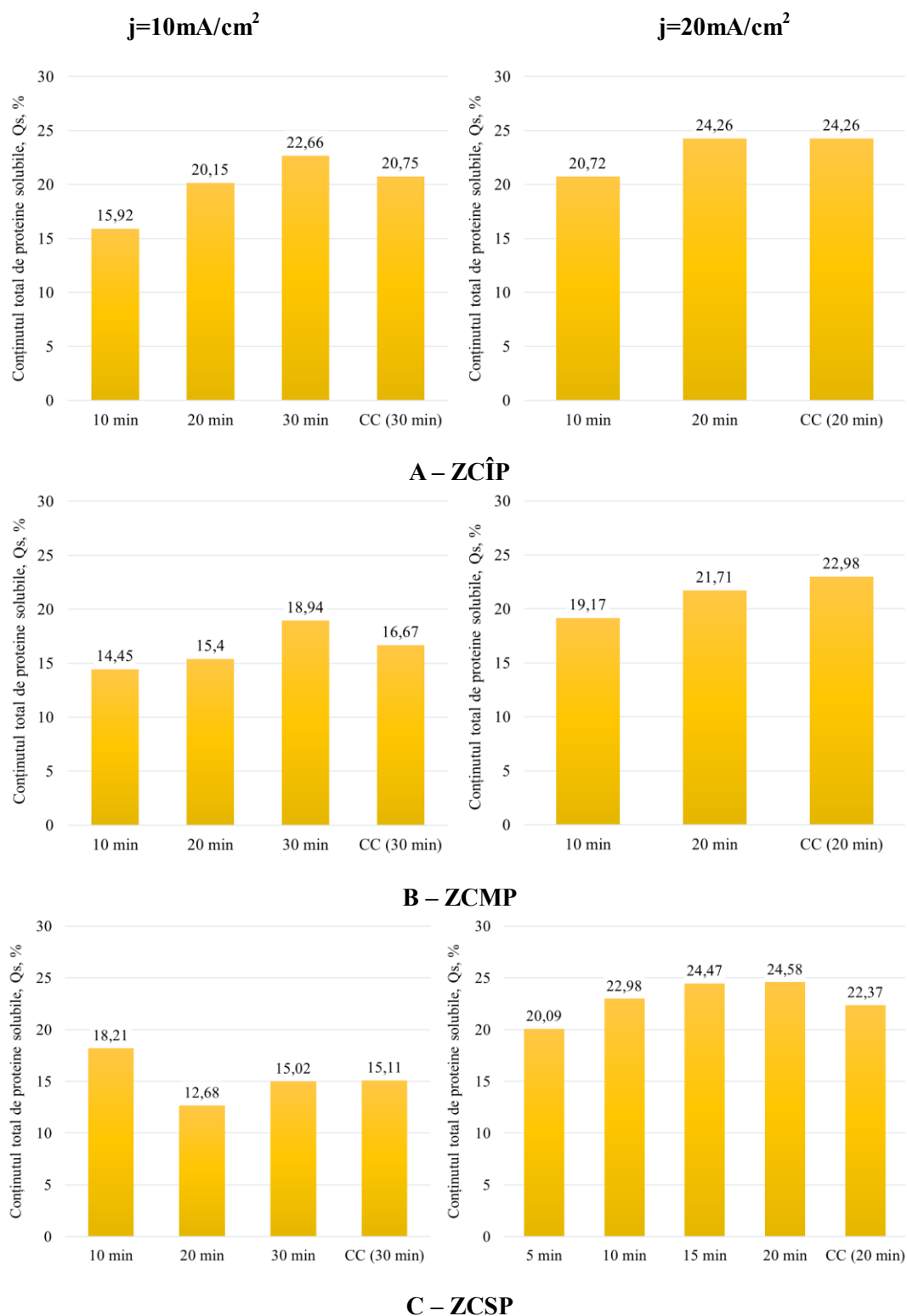


Fig. A3.1. Conținutul total de proteine solubile (Q_s , %) extrase din CPM obținute la electroactivarea în EDP-2, regim periodic, cu soluția tampon pH 8,0, la $j=10 - 20\text{mA}/\text{cm}^2$ a diferitor tipuri de zer: A – ZCÎP; B – ZCMP; C – ZCSP



**Fig. A3.2. Conținutul total de proteine solubile (Q_s , %) extrase din CPM obținute la electroactivarea în EDP-4, regim periodic, cu soluția tampon pH 8,0, la $j=10 - 20\text{mA}/\text{cm}^2$:
A – ZCMP, $j=10\text{mA}/\text{cm}^2$; B – ZCMP, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$; C – ZCÎP, $j=20\text{mA}/\text{cm}^2$**

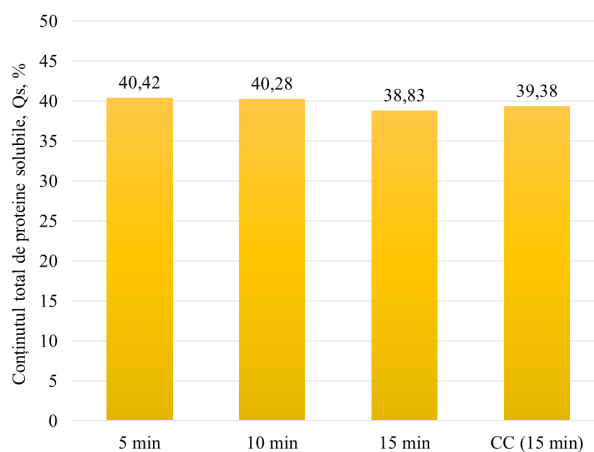
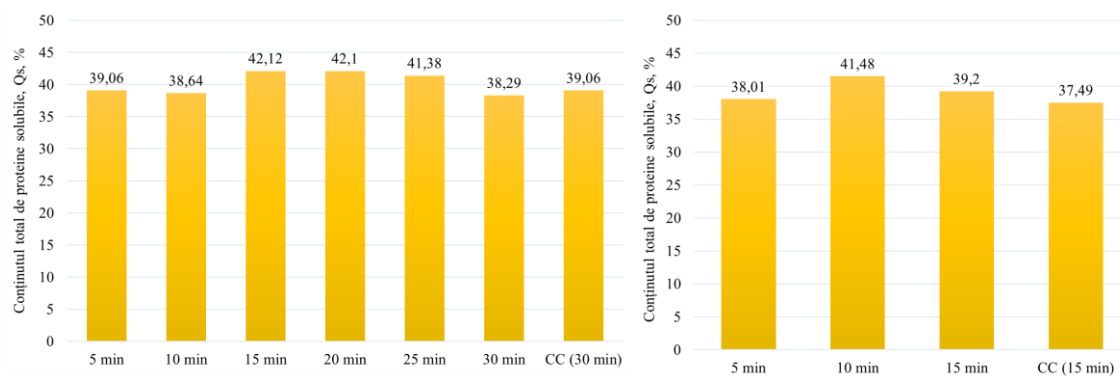


Fig. A3.3. Conținutul total de proteine solubile (Qs, %) extrase din CPM obținute la electroactivarea în EDC-3, regim periodic, cu soluția tampon pH 8,0, la $j=10 - 20\text{mA}/\text{cm}^2$ a diferitor tipuri de zer: A – ZCÎP; B – ZCMP

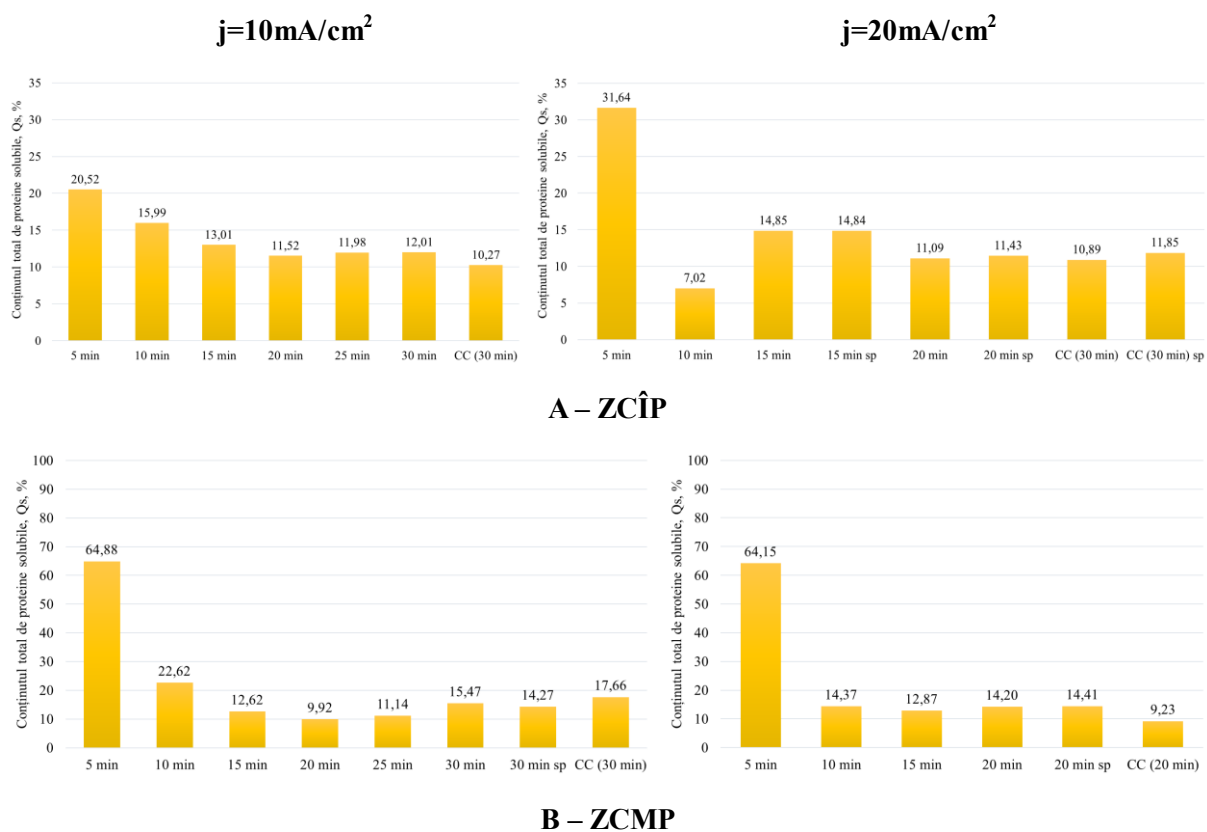


Fig. A3.4. Conținutul total de proteine solubile (Qs, %) extrase din CPM obținute la electroactivarea în EDC-pilot, regim periodic, cu soluția tampon pH 8,0, la $j=10 - 20\text{mA}/\text{cm}^2$ a diferitor tipuri de zer: A – ZCÎP; B – ZCMP; C – ZCSP

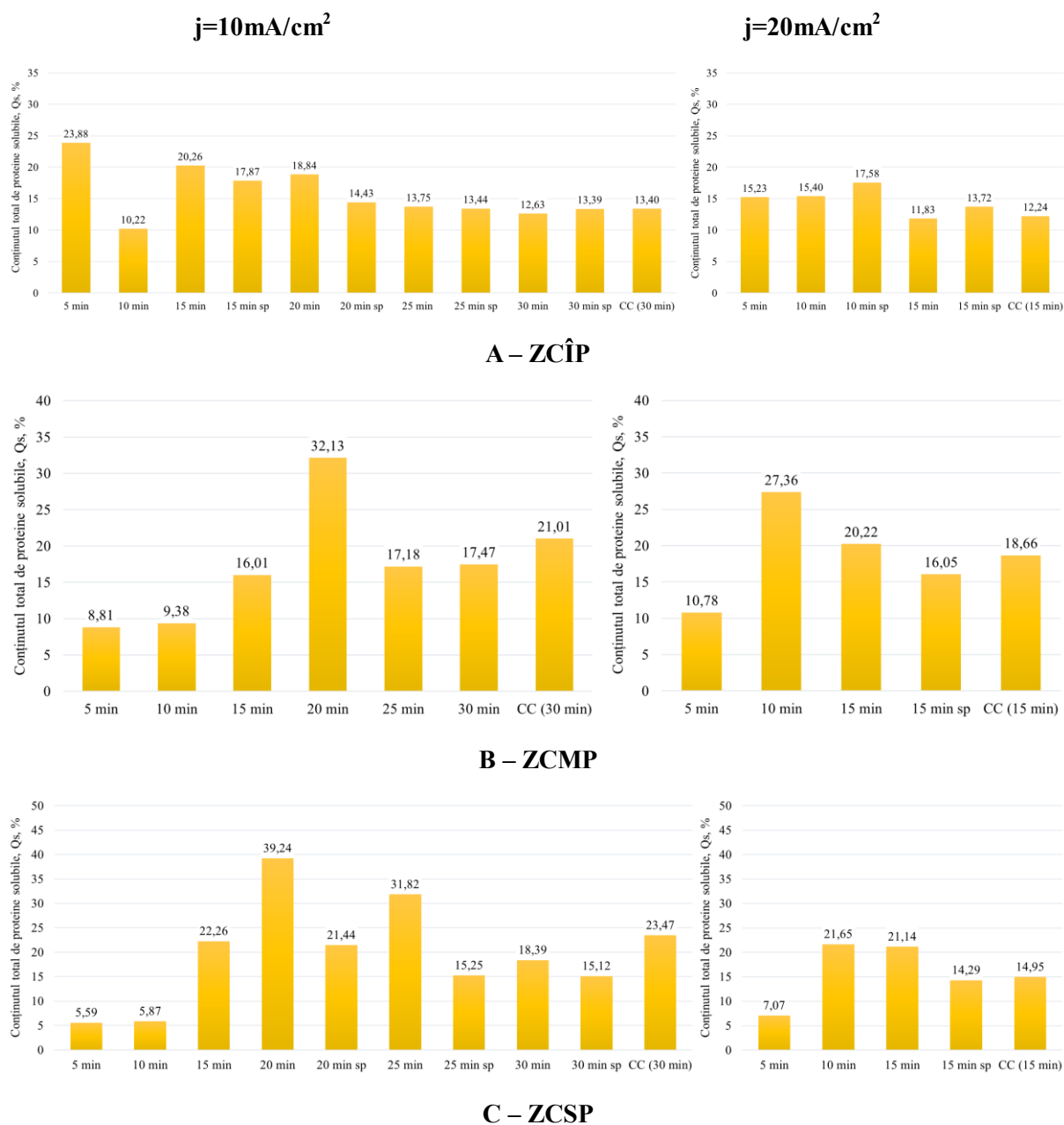


Fig. A3.5. Conținutul total de proteine solubile (Qs, %) extrase din CPM obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim continuu, cu soluția tampon pH 8,0, $j=20\text{mA/cm}^2$

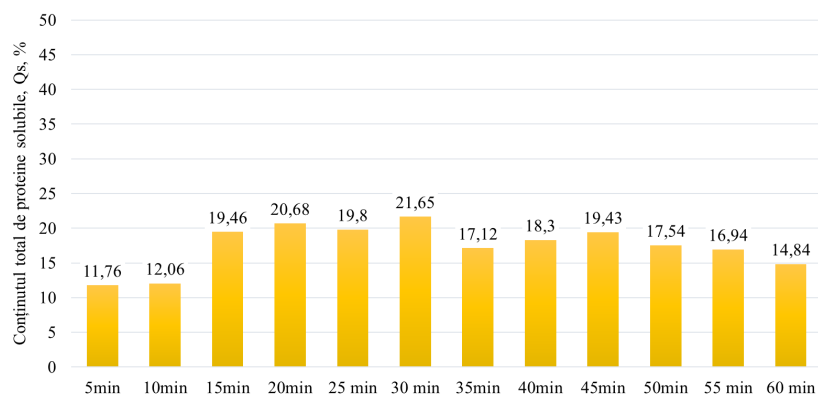
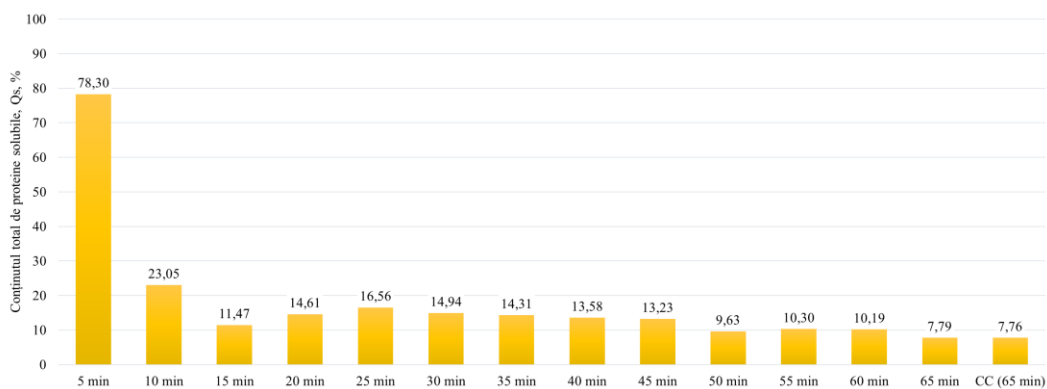
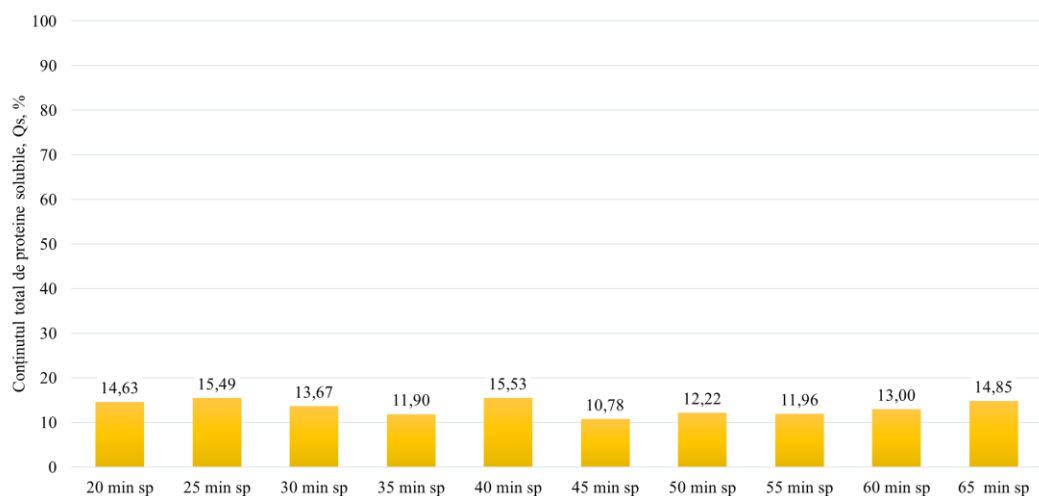


Fig. A3.6. Conținutul total de proteine solubile (Qs, %) extrase din A – CPM₁; B – CPM₂ obținute la electroactivarea ZCMP în EDC-3, regim continuu, cu soluția tampon pH 8,0, $j=20\text{mA/cm}^2$



A – CPM₁



B – CPM₂

Fig. A4.1. Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea în EDP-2, regim periodic, $j=10 - 20\text{mA/cm}^2$, a zerului: A – ZCÎP; B – ZCMP; C – ZCSP

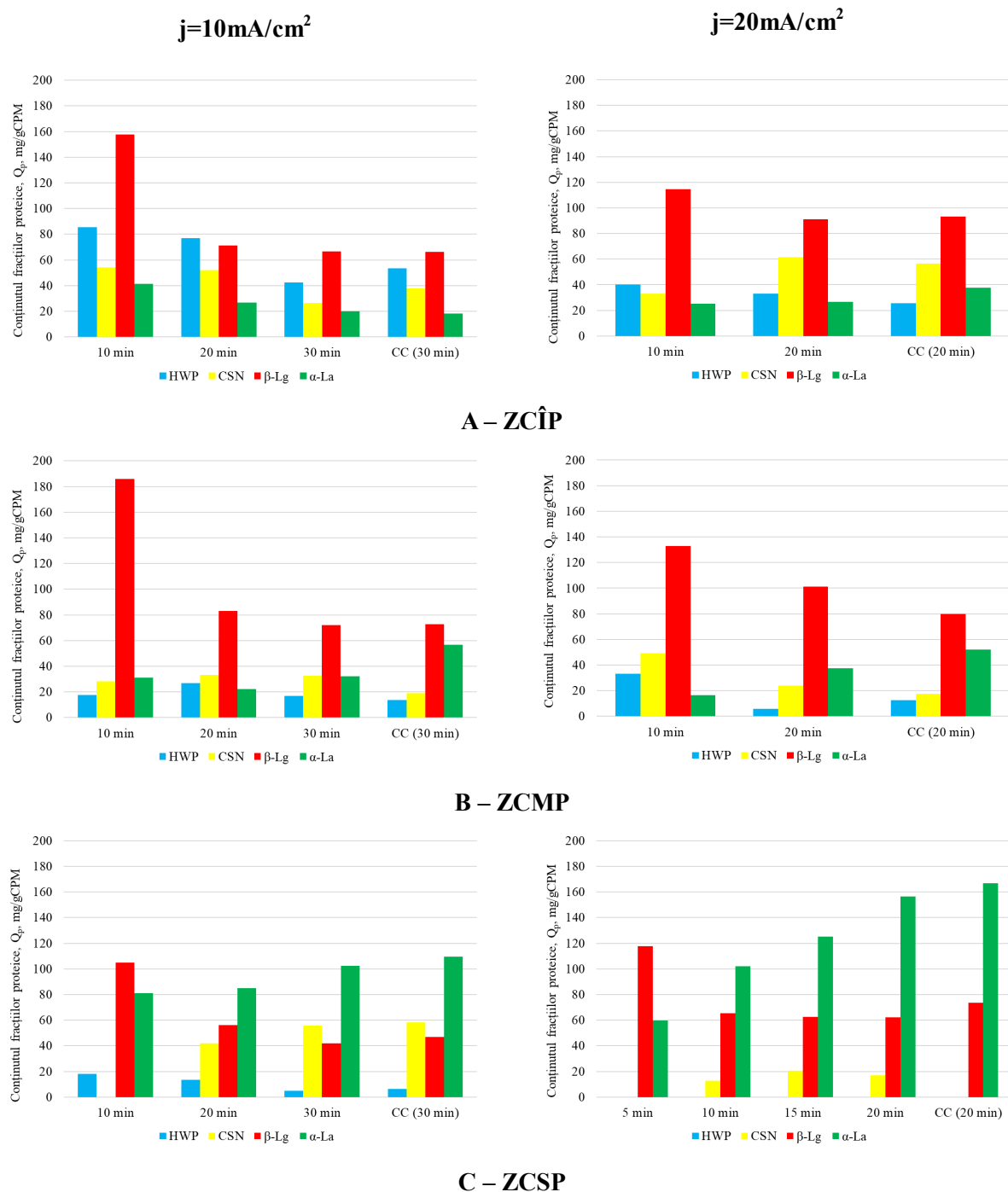
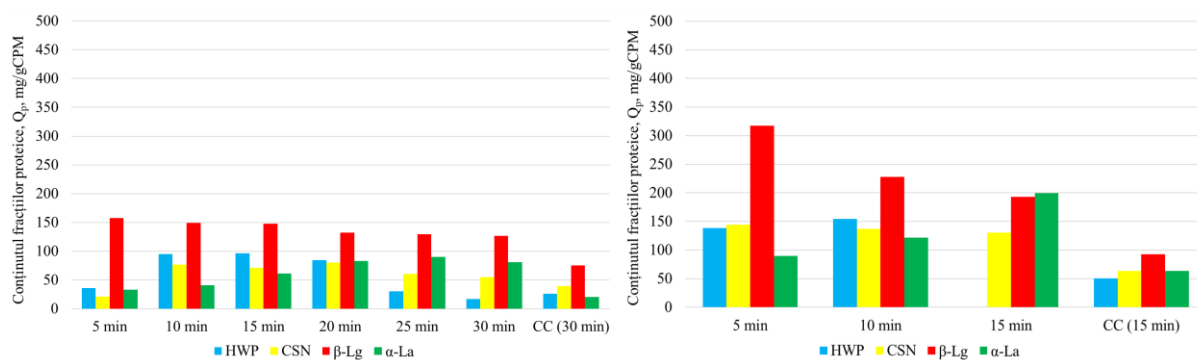
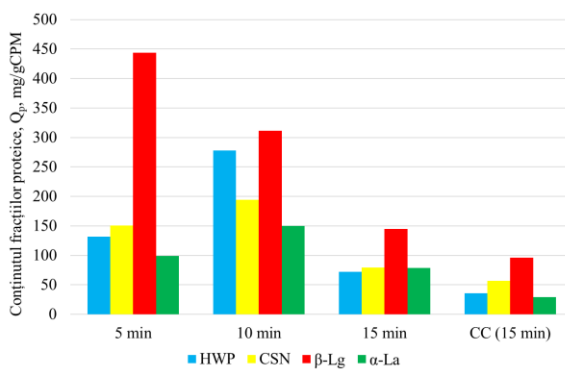


Fig. A4.2. Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-4, regim periodic, A – ZCMP, $j=10\text{mA/cm}^2$; B – ZCMP, $j=20\text{mA/cm}^2$; C – ZCÎP, $j=20\text{mA/cm}^2$



A – ZCMP, $j=10\text{mA/cm}^2$

B – ZCMP, $j=20\text{mA/cm}^2$



C – ZCÎP, $j=20\text{mA/cm}^2$

Fig. A4.3. Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea în EDC-3, regim periodic, $j=10-20\text{mA/cm}^2$, a zerului: A – ZCÎP; B – ZCMP

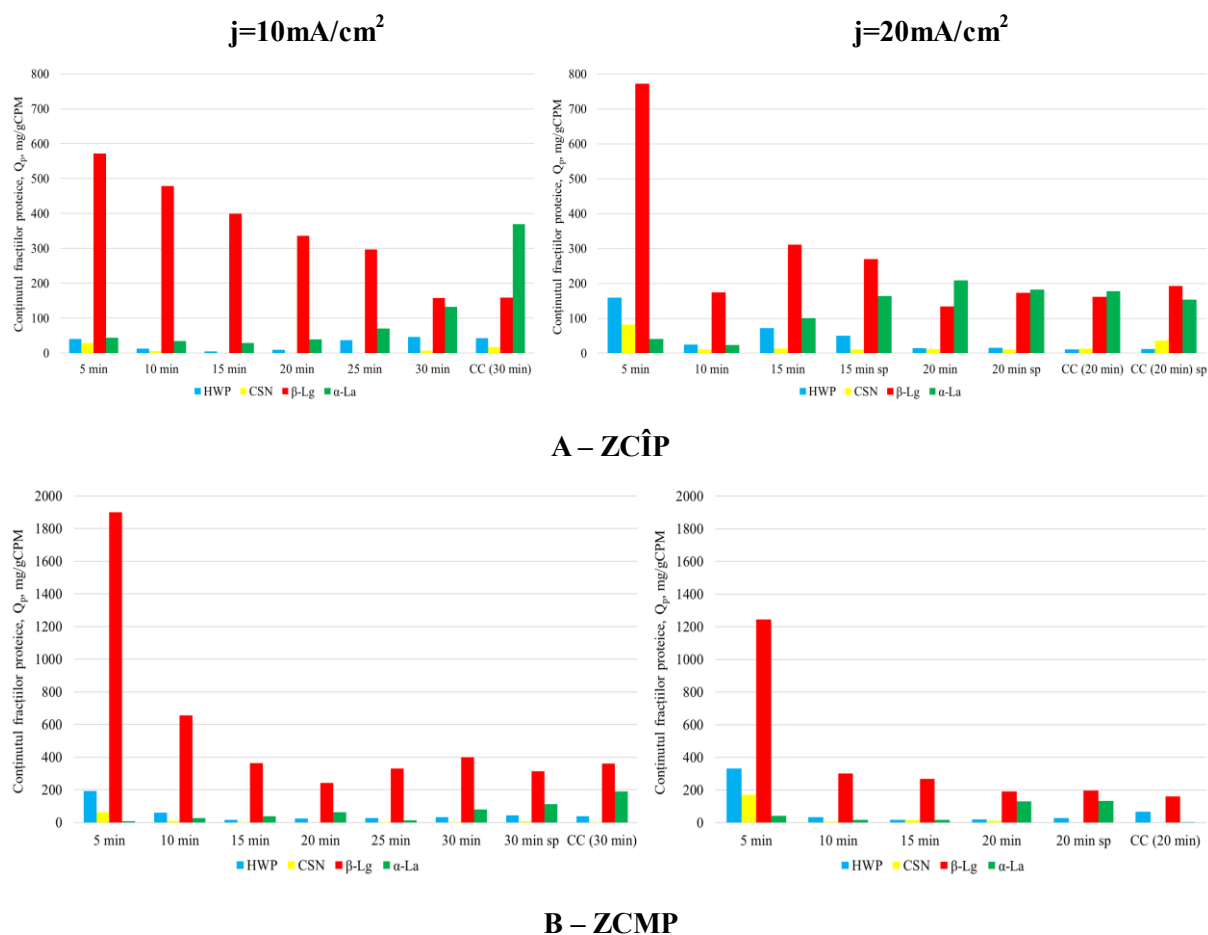


Fig. A4.4. Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea în EDC-pilot, regim periodic, $j=10\text{-}20\text{mA/cm}^2$, a zerului: A – ZCÎP; B – ZCMP; C – ZCSP

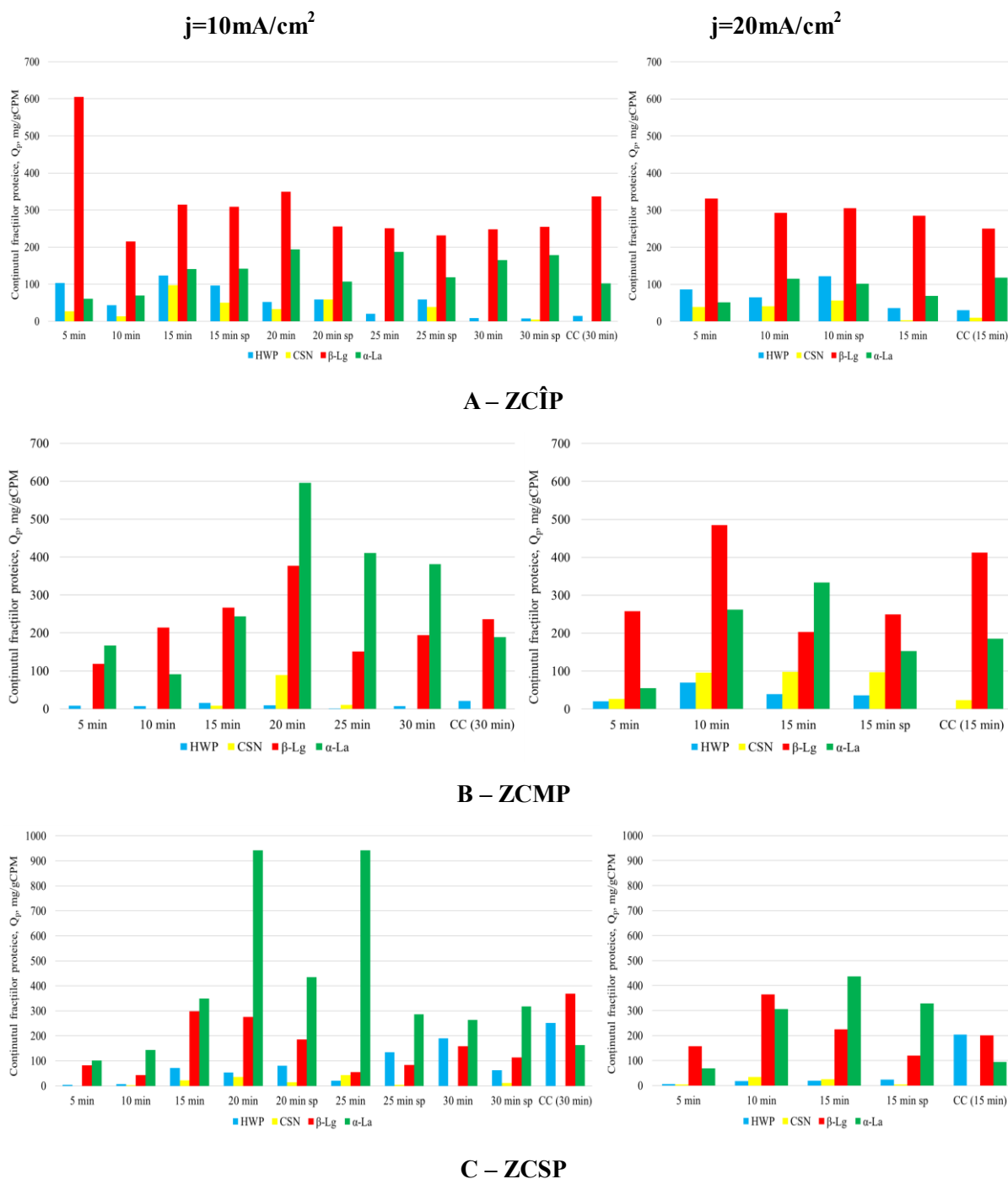


Fig. A4.5. Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în CPM, obținute la electroactivarea ZCMP în EDP-2, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$

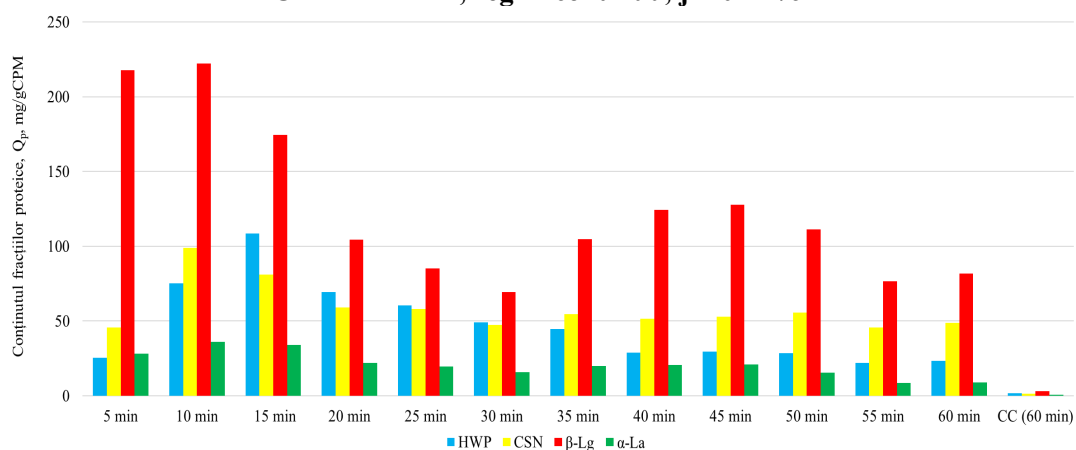
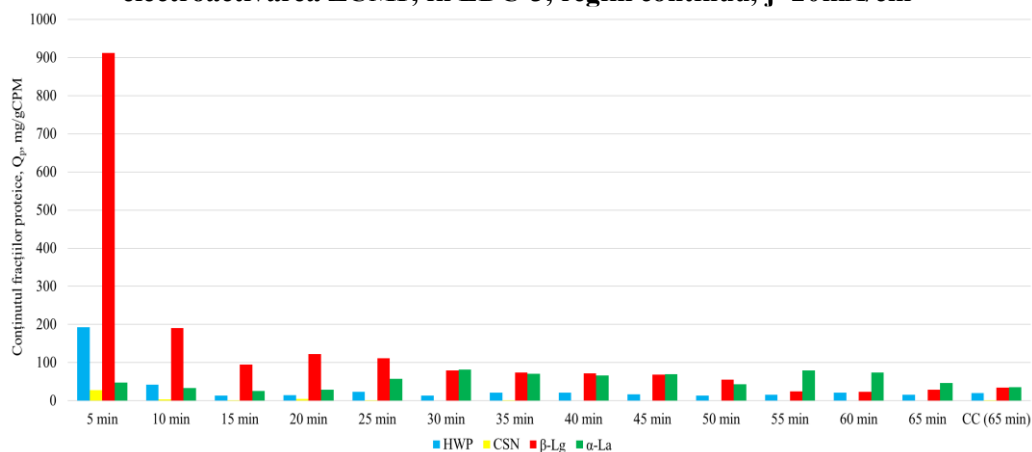
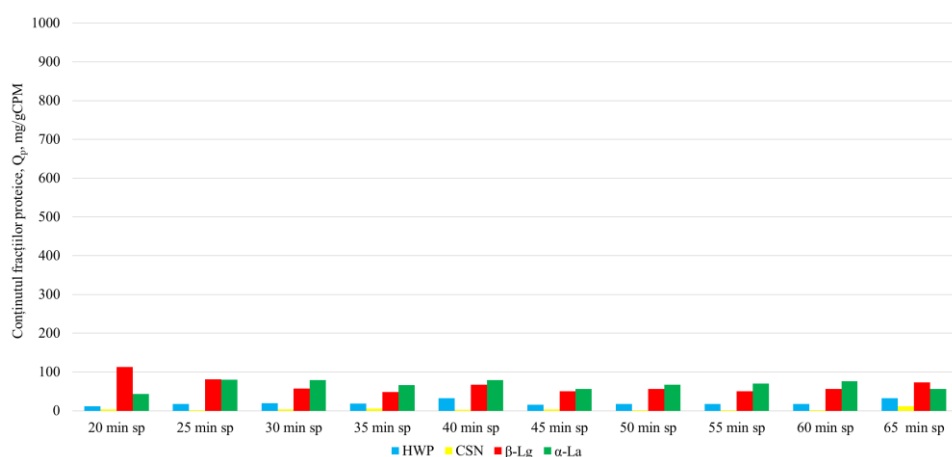


Fig. A4.6. Recuperarea Q_p , mg/gCPM a fracțiilor proteice în A – CPM₁, B – CPM₂ obținute la electroactivarea ZCMP, în EDC-3, regim continuu, $j=20\text{mA/cm}^2$



A – CPM₁



B – CPM₂

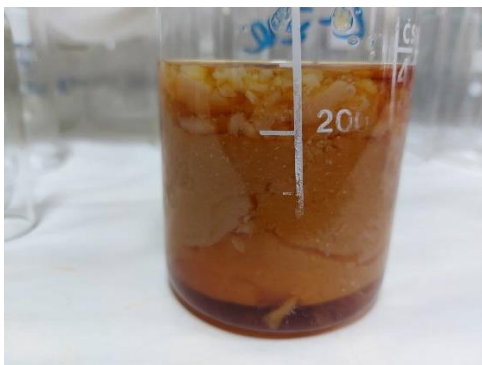


Fig. A5.1. Formarea unui sediment cu calciu cu lactuloza după electroactivarea soluției de lactoză (4%) în electrolizorul EDC-pilot



Fig. A5.2. Soluția ce conține lactuloză după filtrare

Declarația privind asumarea răspunderii

Subsemna, PALADII Irina, declar pe răspundere personală că materialele prezentate în teza de doctorat sunt rezultatul propriilor cercetări și realizări științifice. Conștientizez că, în caz contrar, urmează să suport consecințele în conformitate cu legislația în vigoare.

Numele, prenumele

PALADII Irina

Semnătura

Data

INFORMAȚII PERSONALE **Paladii Irina**



📍 Chișinău, Republica Moldova

☎ 022 510897 📠 078718851

✉ irina.paladii@ifa.usm.md;

paladiiirina@gmail.com

Orcid ID: 0000-0002-5683-5248

Scopus Author ID: 57195775715

WoS Author ID: KRP-1015-2024

Sexul Feminin | Data nașterii 02.08.1993 | Naționalitatea Republica Moldova

LOCUL DE MUNCA PENTRU CARE SE CANDIDEAZĂ POZIȚIA

Cercetătoare științifică / Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova

EXPERIENȚA PROFESIONALĂ

01.01.2021 – prezent

Cercetătoare științifică / Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
<https://phys.asm.md/ro/home> str. Academiei, 5 Chișinău, MD-2028, MOLDOVA (Rep.)

Tipul sau sectorul de activitate : Activitate de cercetare-inovare. Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice

01.05.2018 – 31.12.2020

Cercetătoare științifică stagiară / Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice Institutul de Fizică Aplicată,
<https://phys.asm.md/ro/home> str. Academiei, 5 Chișinău, MD-2028, MOLDOVA (Rep.)

Tipul sau sectorul de activitate : Activitate de cercetare-inovare. Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice

01.01.2018

Inginer cat 1 / Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice

Institutul de Fizică Aplicată,
<https://phys.asm.md/ro/home> str. Academiei, 5 Chișinău, MD-2028 MOLDOVA (Rep.)

Tipul sau sectorul de activitate: Activitate de cercetare-inovare. Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice.

01.04.2016

Inginer cat 2 / Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice

Institutul de Fizică Aplicată,
<https://phys.asm.md/ro/home> str. Academiei, 5 Chișinău, MD-2028 MOLDOVA (Rep.)

Tipul sau sectorul de activitate: Activitate de cercetare-inovare. Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice.

01.02.2015

Inginer cat 3 / Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice

Institutul de Fizică Aplicată,
<https://phys.asm.md/ro/home> str. Academiei, 5 Chișinău, MD-2028 MOLDOVA (Rep.)

Tipul sau sectorul de activitate: Activitate de cercetare-inovare. Laboratorul Procese Termice și Hidrodinamice.

EDUCAȚIE ȘI FORMARE

2021 – 2024

Studii Doctorale/ doctorandă

Școala doctorală: Știința Alimentelor, Inginerie Economică și Management
Domeniul științific, specialitatea științifică: 253.05. Procese și Aparate în Industria Alimentară

Universitatea Tehnică din Moldova, Facultatea Tehnologia Alimentelor,
Adresa: str. Studenților, 9/9, corpul de studii nr. 5

2016 – 2018

Diplomă De Studii Superioare De Master

Titlul de Master în Tehnologii de Fabricare și Prelucrare;

Programul de studii Calitatea Și Securitatea Produselor Alimentare

Universitatea Tehnică din Moldova, Facultatea Tehnologia Alimentelor,
Adresa: str. Studenților, 9/9, corpul de studii nr. 5

2012 – 2016

Diplomă De Licență;

Titlul: Inginer licențiat;

Domeniul general de studii: Inginerie și activități ingineresti;

Domeniul de formare profesională: Inginerie și tehnologii industriale;
specialitatea – Utilaje și tehnologii de ambalare a produselor

Universitatea Tehnică din Moldova, Facultatea Inginerie Mecanică, Industrială
și Transporturi, Adresa: str. Studenților, 9/8, corpul de studii nr. 6.

2000 – 2012

Diplomă De Bacalaureat;

Învățământ liceal, profilul real

Liceul Teoretic Puhoi, r. Ialoveni

COMPETENȚE PERSONALE

Limba(i) maternă(e) Română

Alte limbi străine cunoscute

INTELEGERE

VORBIRE

SCRIERE

Ascultare

Citire

Participare la
conversație

Discurs oral

Rusa

C1

C1

C1

C1

A1

Scrieți denumirea certificatului. Scrieți nivelul, dacă îl cunoașteți.

Franceza

A2

C2

A 1

A 1

A2

Scrieți denumirea certificatului. Scrieți nivelul, dacă îl cunoașteți.

Engleza

A2

B1

A 1

A 1

A2

Scrieți denumirea certificatului. Scrieți nivelul, dacă îl cunoașteți.

Niveluri: A1/A2: Utilizator elementar - B1/B2: Utilizator independent - C1/C2: Utilizator experimentat. Cadrul european comun de referință pentru limbi străine

Competențe de comunicare Bune competențe de comunicare dobândite prin experiența proprie

AUTOEVALUARE

Competențe digitale

<i>Procesarea informației</i>	<i>Procesarea informației</i>	<i>Procesarea informației</i>
Utilizator independent	Utilizator independent	Utilizator independent

o bună stăpânire a o suită de programe de birou (Microsoft Office Pack (Word, Excel, Power Point);

INFORMATII SUPLIMENTARE

Seminare, Webinare

- Webinar of John Wiley & Sons, publishing company: How to publish Open Access, June 2021;
- Webinar «Crearea și utilizarea profilului ORCID pentru gestionarea identității cercetătorului», 9 noiembrie 2021;
- Webinar «Google Scholar în ajutorul cercetătorului științific », 10 noiembrie 2021;

Publicații

49 lucrări științifice, 3 brevete de invenție

Proiecte

1. **STCU #6011** "Prelucrarea electrofizică a zerului cu obținerea produselor benefice pentru sănătate și protecție a mediului: tehnologie și instalație", (2015-2017).
2. **CSSDT/ANCD/MECC 15.817.02.07A** "Transfer de sarcină, căldură și masă la acționări termoelectrofizice și cavitaționale; elaborări tehnologice și tehnice", (2015 - 2019).
3. **20.80009.5007.06** Program de Stat, "Intensificarea proceselor de transfer și procesare în câmpuri electrice, electromagnetice, cavitaționale; aplicativitatea ", (2020 - 2023).
4. Participare în calitate de cercetătoare științifică al proiectului ANCD 20.80009.7007.04 (2021) Biotehnologii și procedee genetice de evaluare, conservare și valorificare a agrobiodiversității
5. **011203** "Cercetarea și dezvoltarea avantajelor electroconvecției, electroactivării, fluidizării magnetice la intensificarea transferului de căldură și procesării", (2024-2027).

Conferințe și saloane

Participarea la conferințe naționale și internaționale

1. International Conference "Modern technologies in the food industry". Chișinău, (2016, 2018, 2022; 2024);
2. The International Conferences Celebrating 55 Years of Higher Education and 40 Years of Technical Higher Education into "Vasile Alecsandri" University of Bacău (2016);
3. International Conference „Agriculture for Life, Life for Agriculture, Bucharest, Romania (2019, 2020; 2023);
4. International Scientific Conference on Microbial Biotechnology, Chișinău (2016);
5. International Conference on Materials Science and Condensed Matter Physics, Chișinău, (2016, 2018; 2022; 2024);
6. 9th International Conference "Microelectronics and Computer Science" & The 6th Conference of Physicists of Moldova, Chișinău, Moldova (2017);
7. International Conference on Nanotechnologies and Biomedical Engineering. ICNBME IFMBE, Chișinău, Moldova (2019; 2021; 2023);
8. International Conference INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES, Chișinău, Moldova (2021);
9. Technical-Scientific Conference of Undergraduate, Master and Phd Students, Chisinau, Moldova, (2021, 2022; 2023; 2024);
10. Conferința științifică națională cu participare internațională „Integrare prin Cercetare și Inovare” (2024);
11. International Exhibition of Inventics "INVENTICA" Iași, România (2019, 2020, 2022);
12. Expoziția Internațională Specializată „INFOINVENT”, Chișinău, Moldova (2019, 2021);
13. Salonul Internațional de Invenții și Inovații, TRAIAN VUIA” Timișoara, România (2020, 2022);
14. European Exhibition Of Creativity And Innovation, EUROIVENT, Iași, Romania (2021, 2022);
15. International Exhibition INVENTCOR, Deva-Romania (2021, 2022);

16. International Fair of Innovation and Creative Education for Youth ICE-USV, Suceava, România (2023);
 17. Salonul Internațional de Inventică și Antreprenoriat Inovativ, Chișinău (2024)).

**Mențiuni
(Diplome, medalii)**

- **Diploma de ONOARE**, Ministerului Educației și Cercetării al Republicii Moldova cu ocazia: Ziua Internațională a Femeilor și Fetelor din domeniul Științei
- **Diploma de gradul III** - Cel mai bun doctorand în anul calendaristic 2022 - premiile Senatului UTM privind decernarea premiilor Senatului angajaților, studenților și doctoranzilor, 2023.
- **Bursa de excelență a Guvernului** pentru studenții-doctoranzi pe anul 2023
- **Diplomă și medalie de aur** la Expoziția Internațională Specializată „INFOINVENT” 2019, Chișinău, Moldova.
- **Diploma de excelență și medalia** (ce se egalează cu medalia de aur) la salonul de invenții INVENTICA-2019, Universitatea Tehnică” Gheorghe Asachi”, Iași, România.
- **Diploma” Special Prize”** din partea Universității Tehnice Cluj-Napoca, România la salonul de invenții INVENTICA-2019, Universitatea Tehnică” Gheorghe Asachi”, Iași, România.
- **Diploma și medalia de bronz** (Diploma Of Achievement and INVENTICA 2020 MEDAL). Cererea de brevet Nr. s 2020 00055 din 2020-05-29 Procedeu de obținere din zer a concentratelor proteice îmbogățite cu alfa-lactalbumine.
- **Diploma și Medalia de Aur** - Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA” Timișoara , ediția a VI, :Brevet MD 1325 Y Electrolizor cu fisuri;
- **Diploma și Medalia de Bronz** - Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA” Timișoara , ediția a VI, Cererea de brevet Nr. s 2020 00055 din 2020-05-29 Procedeu de obținere din zer a concentratelor proteice îmbogățite cu alfa-lactalbumine
- **Diploma de Excelență**, 13th Edition European Exhibition Of Creativity And Innovation, EUROIVENT, Romanian Ministry Of Research, Innovation And Digitization, Romania, 20-22 may, 2021, Brevet de invenție MD 1325/2019 Slot electrolyzer;
- **Diploma si Medalia de Aur**, 13th Edition European Exhibition Of Creativity And Innovation, EUROIVENT, Romanian Ministry Of Research, Innovation And Digitization, Romania, 20-22 may, 2021, Patent application No. s 2020 0055/2020 Method for the recovery of alpha-lactalbumin enriched protein concentrates from whey;
- **Diplomă și Medalie de Aur**, II-nd edition of the International Exhibition InventCor 2021, 16-18.12.2021 (pentru brevetul: MD 1547 Z Procedeu de obținere din zer a concentratului proteic mineral îmbogățit cu alfa-lactalbumină)
- **Diplomă și Medalie de Aur**, II-nd edition of the International Exhibition InventCor 2021, 16-18.12.2021 (pentru brevetul: MD 1325 Y Electrolizor cu fisuri)
- **Diplomă și Medalie de bronz**, Expozitia Internationala Specializata „INFOINVENT”, ediția a XVII-a, 17-20 noiembrie, 2021, (pentru brevetul: MD 1547 Z Procedeu de obținere din zer a concentratului proteic mineral îmbogățit cu alfa-lactalbumină)
- **Diplomă și Medalie de Aur**, The 26th International Exhibition of Inventions “INVENTICA 2022”, 2022, 22-24 iunie, Iași, Romania (pentru brevetul: MD 1637 Y, Procedeu de obținere a concentratelor proteice minerale îmbogățite cu beta-lactoglobuline)
- **Diplomă și Medalie de Aur**, III-rd edition of the International Exhibition InventCor 2021, 16-18.12.2021 (pentru brevetul: MD 1637 Y, Procedeu de obținere a concentratelor proteice minerale îmbogățite cu beta-lactoglobuline)
- **Diploma si Medalia de Argint**, 14th Edition European Exhibition Of Creativity And Innovation, EUROIVENT, Romanian Ministry Of Research, Innovation And Digitization, 26 - 28 mai, 2022 Iași – Romania, 2022, (pentru brevetul: MD 1637 Y,

Procedeu de obținere a concentratelor proteice minerale îmbogățite cu beta-lactoglobuline)

- **Diploma și Medalia de Argint**, Salonul Internațional De Invenții Și Inovații "Traian Vuia" Timișoara, 2022, Ediția a VIII-A, 7-10 octombrie, (pentru brevetul: MD 1637 Y, Procedeu de obținere a concentratelor proteice minerale îmbogățite cu beta-lactoglobuline)

- **Diploma și Medalia de Argint**, International Fair of Innovation and Creative Education for Youth ICE-USV, Suceava, România (2023);

- **Diploma și Medalia de Argint**, International Fair of Innovation and Creative Education for Youth ICE-USV, Suceava, România (2023);

- **Diploma și Medalia de Bronz**, International Fair of Innovation and Creative Education for Youth ICE-USV, Suceava, România (2023);

- **Diploma și Medalia de Aur**, Salonul Internațional de Invenții și Antreprenariat Inovativ, Chișinău (2024);

- **Diploma și Medalia de Argint**, Salonul Internațional de Invenții și Antreprenariat Inovativ, Chișinău (2024).