SEDIMENTAREA PROTEINELOR SERICE ÎN PUNCTUL IZOELECTRIC LA ELECTROACTIVAREA ZERULUI

SEDIMENTATION OF WHEY PROTEINS AT THE ISOELECTRIC POINT AT THE ELECTROACTIVATION OF WHEY

CZU: 637.344.8 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.112**

Irina PALADII,
e-mail: irina.paladii@ifa.usm.md
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Elvira VRABIE,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Mircea BOLOGA,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Valeria VRABIE,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Tatiana STEPURINA,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Albert POLICARPOV,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova
Cătălina SPRINCEAN,
Institutul de Fizică Aplicată, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *The electroactivation of whey generates the recovery of whey proteins into mineral protein concentrates, accompanied by a series of inter- and intramolecular changes through the activation of all the substances in the solid content, especially the protein content, which occur through the action of a series of protein aggregation mechanisms, in according to the classic chemical and biochemical properties of serum proteins. The variation of active acidity and redox potential in the cathode cell is not homogeneous, it expands during processing and ensures the sedimentation of serum proteins from whey at their isoelectric point, it demonstrates the influence of solid and protein content on the electroactivation of different types of whey and indicates the transition of aquacomplexes in hydrocomplexes, being more evident when processing whey with a low protein content.*

Keywords: *electroactivation, isoelectric point, redox-potential, sedimentation, whey proteins.*

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, ce implică inițierea

cercetărilor ample, pentru ajustarea anumitor procedee/acțiuni aplicative și elaborarea noilor tehnologii [1, 2].

Dezvoltarea durabilă prevede soluționarea problemelor ecologice și sociale ce impune implementarea tehnologiilor emergente și inovative [3, 4]. Utilizarea metodelor electrochimice, în special, electroactivarea, permite 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 tratarea produselor secundare [5, 6].

Electroactivarea ca metodă durabilă de procesare a mediilor disperse, în special, a produselor secundare (zerul, zara, etc.) este o alternativă a metodelor convenționale și prezintă un interes în creștere datorită capacității de a transforma energia electrică în cea chimică [7].

Principiul electroactivării poate fi definit ca intensificarea proprietăților donor-acceptor de electroni prin schimbul de energie a soluției și a substanțelor produse la electrozi. Metoda activării electrochimice este un proces de descompunere a apei cauzat de câmpul electric, ce induce starea metastabilă a mediilor activate, provocând modificarea pH-ului, redox-potențialului (E, mV), electroconductivității, etc. [8-11].

Conţinutul solid al zerului (7-8%) constituie 50-70% din cel al laptelui iniţial. În zer trece aproape toată lactoza şi cele mai prețioase fracţii proteice, care nu sunt reținute în produsele lactate primare, precum şi o serie de macro- şi microelemente, vitamine [12-14].

Proteinele zerului constituie 20% din conținutul proteic total al laptelui, au valoare biologică înaltă, și conțin patru fracţii proteice principale (majore): β-lactoglobulina, α-lactalbumina, albumina serică bovină, imunoglobulina (Ig) [15]. Fracțiile minore, ce se găsesc în conţinutul proteic al zerului sunt lactoferina, lactoperoxidaza, proteozo-peptonele şi glicopeptidele, ultima a fost identificată doar în zer dulce (Tabelul 1).

Tabelul 1. Proprietăţile chimice şi fizico-chimice ale fracțiilor proteice serice din zer [16]

Fracțiile proteice	Masa moleculară (kg/mol)	Punctul izoelectric (pI)	Concentraţia în zerul lichid (g/l)	Numărul aminoacizilor	Temperatura de denaturare °C
β-Lactoglobulina	18	5.4 / 5.14-5.49	3.2	162	78
α-Lactalbumina	14	4.4 /4.2 - 4.8	1.2	123	62
Albumina serică bovină	66	5.1 / 4.71-5.13	0.4	582	64
Imunoglobulină	≥145	5-8/ 5.5 - 8.3	0.7	-	72
Glicomacropeptide	8.6	≤ 3.8	1.5	64	-
Lactoferină	77	7.9	0.1	700	-
Lactoperoxidază	78	9.6	0.03	612	-

Proteinele, datorită proprietăților lor biologice și nutriționale prezintă un interes sporit la utilizarea lor atât în industria alimentară, cât și cea farmaceutică [17, 18].

Extragerea proteinelor serice din diferite tipuri de zer la electroactivare, asigură reducerea impactului nociv asupra mediului, utilizând forțele interne ale produsului procesat, bazat pe multiple reacții inter- și intramoleculare, ce sunt influențate de diverse mecanisme de formare a compușilor proteici, unul din ele fiind sedimentarea proteinelor serice în punctul izoelectric (pI).

MATERIALE ȘI METODE

Electroactivarea zerului impune anumite cerinţe tehnice pentru asigurarea dirijării şi controlului procesului tehnologic, care sunt prevăzute în schema electrolizorului cu diafragmă (Fig. 1) [19].

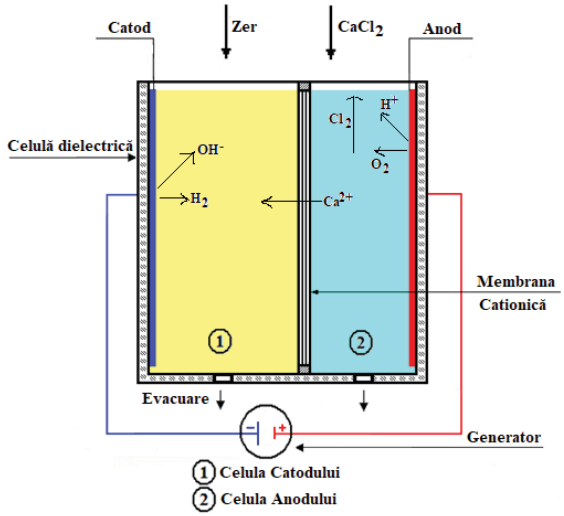


Figura 1. Schema electrolizorului EDP-2

Electroactivarea zerului s-a efectuat în electrolizorul cu diafragmă, numit convențional EDP-2 cu carcasă sub formă de paralelipiped la diferite densități ale curentului electric 10 şi 20 mA/cm^2, menținându-se constantă pe perioada procesării. Regimul de refulare a lichidului de lucru (diferite tipuri de zer în celula catodului (CC)) și a lichidului secundar (soluție de 2% $CaCl_2$ în celula anodului (CA)) are caracter periodic. Zerul procesat este colectat sub formă de spumă, la anumite perioade de tratare se amestecă pentru a distruge spuma formată la procesare şi se separă în formă de concentrat proteico-mineral (CPM) ca sediment şi zer deproteinizat (ZD) ca supernatant, în câmpul forţelor masice prin centrifugare la 1500 G (centrifuga K-24). Lichidul secundar din celula anodului se supune reciclării.

Cercetarea s-a efectuat la electroactivarea diferitor tipuri de zer cu conținut diferit de proteină (furnizate de Societatea pe acțiuni „JLC”, Chișinău, RM): (1) – zer obținut

după fabricarea brânzei granulate „Grăuncior” cu conținut proteic inițial – 33,98 mg/ml; (2) - zer obținut după fabricarea brânzei de vaci, cu conținutul de grăsime 5% cu conținut proteic inițial – 27,26 mg/ml –; (3) - zer obținut după fabricarea produsului de brânză, cu conținutul de grăsimi 18% – 17,52 mg/ml.

Valorile pH și redox-potențialului E, mV, au fost înregistrate la pH-metru 766 Calmatic, firma Knick (Germania).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Extragerea diferită și neomogenă a proteinelor serice în CPM la electroactivarea diferitor tipuri de zer este condiționată de proprietățile fracțiilor proteice și comportamentul lor în mediile activate [19].

Formarea și extragerea proteinelor serice în CPM depinde de regimurile electroactivării zerului, în special de densitatea curentului electric și a consumului specific de energie aplicată la o unitate de volum. În baza particularităţilor structurale ale proteinelor serice din zer pot fi explicate fenomenele și comportamentul lor la acțiunea diverșilor factori cum ar fi temperatura, pH-ul, redox-potențialul (E, mV). La acțiunea curentului electric, conținutul solid al zerului (circa 6%, ~ 200 componente), este supus multiplelor procese inter- și intramoleculare, ce generează formarea compușilor proteico-minerali, datorită acțiunii diferitor mecanisme, în conformitate cu proprietățile chimice și biochimice clasice ale proteinelor serice, ce duce la variația extragerii fracțiilor proteice din zer în CPM.

Variația acidității active (pH) în celula catodului (CC) nu este omogenă, se extinde în timpul procesării și atinge pI a proteinelor serice din zer și asigură sedimentarea lor în pI. Creșterea valorilor pH la electroactivarea mediilor disperse modifică interacțiunile electrostatice dintre proteinele serice ale zerului. Ele pot forma mai intens agregate la valorile pI, deoarece între ele nu există repulsie, iar dacă gelifierea particulelor se deplasează de pI, atunci structura rețelei poate fi slăbită datorită forțelor de respingere dintre proteine [20].

Variația valorilor pH și POR în electrolizorul EDP-2 la prelucrarea celor trei tipuri de zer, în regim staționar cu înregistrarea în fiecare 5 min pe durata procesării au o importanță deosebită, ce caracterizează reacțiile de oxido-reducere și modificările fizico-chimice și biochimice ale zerului.

Aceste cercetări permit elucidarea mecanismelor de formare a compușilor proteici ce corespund proprietăților lor clasice.

Creșterea mai lentă a pH–ului și descreșterea respectivă a valorilor POR, la densitatea curentului j = 10 mA/cm^2 (Fig. 2, 3), în comparație cu cele cercetate la j= 20 mA/cm^2 (Fig. 4, 5), permit investigarea transformării multiple ale principalelor componente din zer, în primul rând, a fracțiilor proteice, caracterizate de nivelul de activare a radicalilor hidrofili laterali a aminoacizilor, de conținutul mineral atât în zerul inițial, cât și de numărul de ioni bivalenți ce migrează din celula anodului, de energia comunicată sistemului și de starea de activare a tuturor substanțelor ce se conțin în zerul inițial.

Starea coloidală a globulelor proteice este caracterizată de trecerea aquacomplecșilor în hidrocomplecși la electroactivare, confirmată de creșterea valorilor pH și descreșterea redox-potențialului: cu cât conținutul proteic și solid al zerului procesat este mai mare cu atât mai mare sunt valorile pH și mai negative sunt valorile redox-potențialului (fig.2-3).

Variația valorilor pH și a redox-potențialului în electrolizorul EDP-2, demonstrează influența conținutului solid și a celui proteic la electroactivarea diferitor tipuri de zer, la j= 10 mA/cm^2, indică trecerea aquacomplecșilor în hidrocomplecși, fiind mai vădită la procesarea zerului cu conținut proteic scăzut.

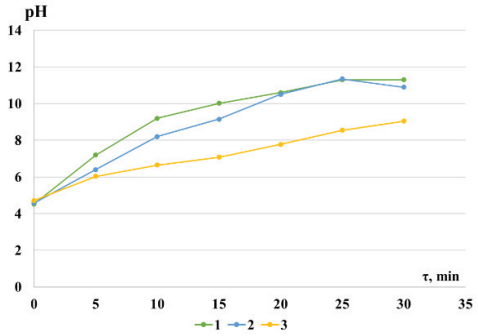


Figura 2. Variația pH-ului în electrolizorul EDP-2, la electroactivarea: 1 - zerului obținut după fabricarea brânzei granulate „Grăuncior”; 2 - zerului obținut după fabricarea „brânză de vaci”, 2% conținut de grăsimi; 3 - zerului după fabricarea „produsului de brânză”, 18% conținut de grăsimi, la j= 10 mA/cm^2

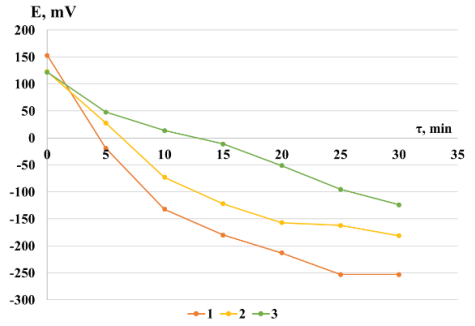


Figura 3. Variația E, mV în electrolizorul EDP-2, la electroactivarea: 1 - zerului obținut după fabricarea brânzei granulate „Grăuncior”; 2 - zerului obținut după fabricarea „brânză de vaci”, 2% conținut de grăsimi; 3 - zerului după fabricarea „produsului de brânză”, 18% conținut de grăsimi, la j= 10 mA/cm^2

Tratarea diferitor tipuri de zer la densitatea curentului electric j= 20 mA/cm^2, este mai intensă și mai promptă, care indică o trecere imediată a aquacomplecșilor în hidrocomplecși (fig.4, 5). Valorile pH cresc în CC și respectiv proteinele serice trec prin punctul izoelectric, provocând sedimentarea proteinelor. Recuperarea fracțiilor proteice în CPM are loc prin multiple procese simultane de agregare.

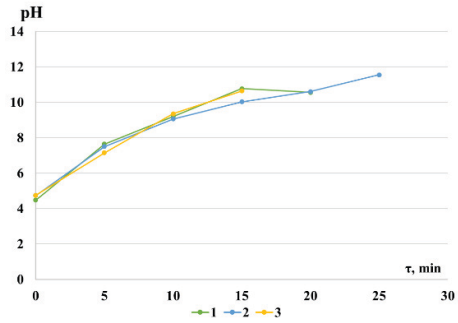


Figura 4. Variația pH-ului în electrolizorul EDP-2, la electroactivarea: 1 - zerului obținut după fabricarea brânzei granulate „Grăuncior”; 2 - zerului obținut după fabricarea „brânză de vaci”, 2% conținut de grăsimi; 3 - zerului după fabricarea „produsului de brânză”, 18% conținut de grăsimi, la j= 20 mA/cm^2

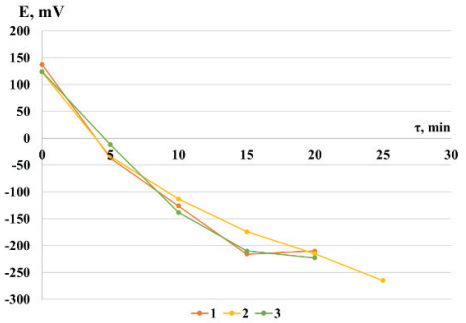


Figura 5. Variația E, mV în electrolizorul EDP-2, la electroactivarea: 1 - zerului obținut după fabricarea brânzei granulate „Grăuncior”; 2 - zerului obținut după fabricarea „brânză de vaci”, 2% conținut de grăsimi; 3 - zerului după fabricarea „produsului de brânză”, 18% conținut de grăsimi, la j= 20 mA/cm^2

La acțiunea câmpului electric, proteinele serice ale zerului, ce au proprietăți amfotere, trec un șir de modificări inter- și intramoleculare prin activarea tuturor substanțelor din conținutul solid, în special a celui proteic. Activarea radicalilor laterali hidrofili a aminoacizilor contribuie la formarea diferitor agregate proteice și extragerea lor. Deteriorarea peliculei hidratante, ce induce salinizarea lor și facilitează extragerea CPM sub formă de spumă, este însoțită de flotarea ionică, ce are loc în urma descompunerii apei și degajării hidrogenului la suprafața catodului, care variază după intensitate la anumite condiții de procesare.

CONCLUZII

Electroactivarea zerului generează un șir de modificări inter- și intramoleculare prin activarea tuturor substanțelor din conținutul solid, în special a celui proteic. Extragerea proteinelor serice în concentrate proteice minerale are loc la acțiunea unui șir de mecanisme de agregare a proteinelor, în conformitate cu proprietățile chimice și biochimice clasice ale proteinelor serice. Variația acidității active în celula catodului nu este omogenă, se extinde în timpul procesării și atinge pI a proteinelor serice din zer și asigură sedimentarea lor în pI.

Variația acidității active și a redox-potențialului, demonstrează influența conținutului solid și a celui proteic la electroactivarea diferitor tipuri de zer și indică trecerea aquacomplecșilor în hidrocomplecși, fiind mai vădită la procesarea zerului cu conținut proteic scăzut.

REFERINȚE

1. EBRAHIM, T.Y. *Clean and sustainable technology innovation*. SSRN Electronic Journal, 2020, vol. 45, p. 113–117. În: 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*. Frontiers in psychology, 2021, vol. 11, p. 553625. În:https://doi.org/10.3389/fpsyg.2020.553625.
3. ZAMAN G., GHERASIM Z. *Criterii şi principii ale dezvoltării durabile din punct de vedere al resurselor acesteia*. Buletinul AGIR, 2007, nr. 1, p. 137-142.
4. Dezvoltare sustenabilă. Broșură realizată în cadrul proiectului youth marketing policy makers for sustainable development. 2017, În:https://ec.europa.eu/programmes/erasmus-plus/project-result-content/7a4dddc5-b432-41e1-98ab-4fcf80a99e0a/YouMUST_RO_Dezvoltare%20sustenabila.pdf
5. BERSIER, P.M., LÉON, C.P., WALSH, F.C. *Electrochemical approaches to environmental treatment and recycling.* Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), 2011, p. 1-48.
6. GHAZOUANI, M., AKROUT, H., JELLALI, S., BOUSSELMI, L. *Comparative study of electrochemical hybrid systems for the treatment of real wastewaters from agri-food activities*. The Science of the total environment, 2019, vol. *647*, p. 1651–1664. În: https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.023.
7. PALADII, I., VRABIE, E., BOLOGA, M., et al. *Electrical aspects at the electroactivation of dispersed media.* În: Modern Technologies in the Food Industry, Ed. 5, 20-22 octombrie 2022, p. 20. ISBN: 978-9975-45-851-1
8. 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*. ACS Omega, 2020. vol. 5, p. 8380 – 8392. În: https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00913.
9. 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*. Food chemistry, 2017, vol. 221, p. 590-598.
10. LIATO, V., et al. *Ion exchange membrane-assisted electro-activation of aqueous solutions: Effect of the operating parameters on solutions properties and system electric resistance*. Process Safety and Environmental Protection, 2014, vol. 93, p. 124-138. În: http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2014.04.005.
11. KHEZRI, S., SEYEDSALEH, M. M., EMAMI, N., DEHGHAN, P. *Whey: characteristics, applications and health aspects*. În: Third International Conference on Science and Engineering held on 2nd June, 2016, p. 1383-1389. ISSN 0976-2612, Online ISSN 2278–599X.

12. БАХИР В.М., Задорожний Ю.Г., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И., Сухова О.И. *Электрохимическая активация: история, состояние, перспективы*. М.: ВНИИИМТ, 1999, 256 с.
13. БАХИР В.М. *Современные технические электрохимические системы для обеззараживания, очистки и активирования воды*. –М.: ВНИИИМТ, 1999, 84 с .
14. SOLTANI, M., SAY, D., GUZELER, N. *Functional properties and nutritional quality of whey proteins.* Journal of International Environmental Application and Science, 2017, vol. 12, nr.4, p. 334-338.
15. BIRSEN, B.S., NIHAT, A. *Functionality of whey protein*. Int. J. Health Nutr., 2012, vol. 3, no. 1, p. 1-7.
16. . MADUREIRA, A.R., PEREIRA, C.I., GOMES, A.M.P., et al. *Bovine whey proteins – Overview on their main biological properties*. Food Res. Int., 2007, vol. 40, no. 10, p 1197-1211.
17. TSUTSUMI R, TSUTSUMI YM. *Peptides and proteins in whey and their benefits for human health*. Austin J Nutri Food Sci, 2014, vol. 1, nr. 1, p. 1002. ISSN: 2381-8980.
18. FASSINA, P., NUNES, G. Q., ADAMI, F. S., GOETTERT, M. I., et al. *Importance of cheese whey processing: supplements for sports activities – a Review*. Polish Journal of Food and Nutrition Sciences, 2019, vol. 69, no. 1, pp. 83–99. https://doi.org/10.31883/pjfns-2019-0008.
19. Vrabie, E. G., Bologa, M. K., Paladii, I. V., Stepurina, T. G., et al. *Electrical processing of whey. role of construction, technological and energy characteristics of reactors*. Surf Eng Appl Elect, 2019, vol. 55 nr. 2. https://doi.org/10.3103/S1068375519020145
20. CHEN, G.Q., QU, Y., GRAS, S.L., KENTISH, S.E. *Separation Technologies for Whey Protein Fractionation.* Food Engineering Reviews, 2023, vol. 15, p. 1-28. https://doi.org/10.1007/s12393-022-09330-2

NOTĂ. Articolul a fost elaborat în cadrul subprogramului de cercetare 011203 „*Cercetarea și dezvoltarea avantajelor electroconvecției, electroactivării, fluidizării magnetice la intensificarea transferului de căldură și procesării*”.