



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00984**

(22) Data de depozit: **18.10.2010**

(41) Data publicării cererii:
30.05.2012 BOPI nr. **5/2012**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA LASERILOR, PLASMEI ȘI
RADIOȚIEI, STR. ATOMIȘTILOR NR.409,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **NEMȚANU MONICA ROXANA,
STR.HUEDIN NR.9, BL.1, SC.2, AP.69,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BRAȘOVEANU MARIANA MIRELA,
STR. CPT. N. LICAREȚ NR.1, BL.33B, SC.A,
AP.40, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DUȚĂ DENISA- EGLANTINA,
ALEEA SÂNDULEȘTI NR. 7, BL.E17, SC.1,
ET.9, AP.49, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **MELTZER VIORICA,
STR. LUNCA BRADULUI NR.6, BL.M31,
SC.2, AP.115, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO**

(54) **AMIDON MODIFICAT PRIN RADIO-DEGRADARE CU
FASCICUL DE ELECTRONI ACCELERAȚI**

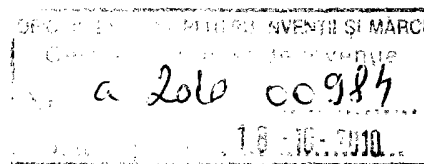
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de modificare a amidonului pentru aplicații alimentare. Procedeu conform invenției constă din radio-degradare la presiunea și temperatura camerei, cu un fascicul de electroni de 6 MeV, în domeniul 10...50 kGy, cu un debit de doză de 2 kGy/s, prin care se produce fenomenul de rupere a lanțului polimeric al amidonului, cu formarea de

fragmente cu diferite mase moleculare, obținându-se un amidon modificat, având o temperatură de gelatinizare de 56...69°C.

Revendicări: 6
Figuri: 3





69

AMIDON MODIFICAT PRIN RADIO-DEGRADARE CU FASCICUL DE ELECTRONI ACCELERAȚI

Invenția de față se referă la obținerea de amidon modificat cu caracteristici funcționale îmbunătățite pentru aplicații alimentare, prin procesul de degradare, indus de interacția electronilor accelerați cu amidonul nativ.

Amidonul, unul dintre cei mai răspândiți biopolimeri, este o sursă valoroasă de polizaharide naturale, care servește drept depozit neosmotic în celulele plantelor (amiloplaste) și reprezintă energia de rezervă în semințe, tuberculi și rădăcini [1,2]. Constituentul principal (~99%) al amidonului granular este D-glucoza, care se găsește în două forme polimerice diferite, amiloza și amilopectina [1]. Amiloza este formată dintr-o catenă liniară de (1,4)- α -D-glucan, cu toate că în unele amiloze sunt evidente unele ramificări 1,6 [3]. Amilopectina este formată dintr-o structură ramificată, arborescentă ce conține atât legături (1,4)- α -D între resturile de D-glucoză, cât și legături (1,6)- α -D [4]. În general, amidonurile conțin 20-30% amiloză [5] și 75-80% amilopectină [5,6]. Amidonul se extrage din cereale (ex. porumb, grâu, orez, sorg), tuberculi (ex. cartof), rădăcinoase (ex. manioc, cassava), legume (ex. mazăre, fasole, linte), fructe (ex. banane verzi), trunchiuri de copac (ex. sago, palmier) și frunze (ex. tutun) [7].

Ca sursă regenerabilă, indiferent de proveniența sa botanică, amidonul este important atât pentru nutriție, cât și pentru aplicații nealimentare. Proprietățile sale, cum ar fi umflarea, gelatinizarea, vâscozitatea, adezivitate, formarea de filme, biodegradabilitatea sau hidrofilicitatea [2] determină multitudinea de aplicații industriale în care poate fi folosit.

Amidonul este utilizat pe scară largă în industria alimentară atât în stare izolată, pur, cât și drept constituent al unor produse alimentare. În principiu, rolul amidonului este de a acționa ca un "burete", absorbind cea mai mare parte a apei nelegate și conferind structura și textura dorită pentru cele mai multe alimente. De asemenea, poate fi preparat și uscat pentru obținerea unui produs pregelatinizat, dispersabil în apă rece care stă la baza multor geluri și budinci instant. Amidonul poate fi hidrolizat și/sau izomerizat pentru a produce îndulcitori izomerizați din sirop de porumb, sirop solid de porumb sau sirop de porumb cu conținut ridicat de fructoză. Alternativ, poate fi fermentat pentru obținerea etanolului și a altor produse din industria chimică.

Amidonul are o serie de aplicații și în alte industrii, cum ar fi cea farmaceutică, textilă, de adezivi, a hârtiei [1,4], a cernelurilor [8]. De asemenea, este folosit în aplicațiile din

domeniul petrolier [4] în formă sa pregelatinizată unde îndeplinește rolul de agent de suspendare și menține vâscozitatea fluidului de forare, totodată diminuând pierderea de lichid. În industria farmaceutică [9] amidonul este folosit ca liant, iar în produsele cosmetice este folosit în special amidonul de orez ca pulbere antiseptică.

Cu toate acestea, utilizarea sa în forma nativă este restricționată de anumite limitări [10] în aplicații specifice precum vâscozitate mare, solubilitate în apă rece redusă, instabilitatea pastelor, etc., datorită structurii sale. Din acest motiv, amidonul este frecvent supus tratamentelor chimice, fizice, enzimatice sau chiar combinații ale lor în vederea modificării și obținerii unor proprietăți funcționale potrivite aplicațiilor industriale specifice. Cea mai întrebuintată cale de obținere a amidonului modificat este cea chimică, care însă este de cele mai multe ori complexă, costisitoare și de lungă durată. Modificările chimice ale amidonului includ reacții generale precum hidroliza catalizată de acizi, degradarea în condiții bazice (mai ales alcaline), alcooliza și fenoliza, reducerea, oxidarea, eterificarea, esterificarea cu acizi organici și anorganici, acetilarea, formarea de derivați metalici, halogenarea, aminarea, carbamoilarea și copolimerizarea prin grefare [11].

Dezavantajele metodelor clasice, precum costurile ridicate, complexitatea lor sau calitatea produselor, constituie motive pentru dezvoltarea de noi metode, tehnici, tehnologii care să răspundă cerințelor esențiale de protecție a mediului înconjurător și să ducă la diminuarea costurilor și a timpului de lucru.

Metodele alternative de tratare a polimerilor sunt în general metode fizice, care fie pot modifica în profunzime polimerul, așa cum este tratamentul cu radiații ionizante (gamma, raze X, etc.) și neionizante (microunde), fie pot modifica doar suprafața materialului polimeric (plasmă). Aceste tehnici prezintă avantajul că sunt ecologice, rapide și economice întrucât nu folosesc agenți poluanți, nu conduc la pătrunderea de substanțe toxice în materialele tratate, nu generează produși reziduali nedoriti, nu necesită catalizatori sau o preparare laborioasă a probelor.

Tratamentul cu radiații ionizante conduce la formarea unor intermediari foarte activi, radicali liberi, ioni excitați, în moleculele amidonului, care participa la anumite reacții, ducând la disproporționari, noi aranjări ori formarea de noi legături, alterând astfel dimensiunea și structura macromoleculei [12–16]. Gradul acestor transformări depinde de structura polimerului și de condițiile de tratament înainte, în timpul și după iradiere [17].

Studii referitoare la tratarea amidonului cu radiații gamma [12, 19-23] au arătat posibilitatea modificării proprietăților fizico-chimice și funcționale ale amidonurilor,

conducând la creșterea solubilității, reducerea puterii de umflare, precum și la reducerea vîscozității relative a pastelor de amidon în funcție de doza de iradiere.

Au fost dezvoltate și tratamente combinate cu radiații gamma în diferite condiții. Raffi et al. [13] a realizat un studiu teoretic privind depolimerizarea amidonului sub acțiunea combinată a protonilor și radiației gamma, care a facilitat predicția variațiilor în gradul de depolimerizare și masa compușilor solubili în apă din probă în funcție de parametrii de tratament și caracteristicile amidonului. Pe baza acestui studiu, Michel et al. [24] au efectuat studii privind depolimerizarea amidonului sub acțiunea combinată a protonilor și radiației gamma prin investigarea variațiilor în vîscozitatea intrinsecă și compușilor solubili în apă existenți în amidon, rezultatele obținute fiind în conformitate cu legile teoretice propuse de Raffi et al. [13].

De remarcă, dezavantajul utilizării surselor radioizotopice (^{60}Co sau ^{137}Cs) pentru tratamentele cu radiații gamma constă în manipularea unor surse cu emisie continuă de radiații și care prezintă risc de contaminare radioactivă în caz de accident.

Kerf et al. [25] au evaluat proprietățile de dezintegrare ale unor produse conținând amidon iradiat cu raze X și fascicul de electroni cu doze până la 25 kGy și au observat fragmentarea amilopectinei în fracții cu masa moleculară mai mică, odată cu creșterea dozei de iradiere, care se unesc cu fracția de amiloză.

Pimpa et al. [26] au urmărit efectul iradierii cu fascicul de electroni tot cu doze până la 25 kGy asupra proprietăților fizico-chimice ale amidonului de sago observând reducerea drastică a vîscozității odată cu doza de iradiere, în același timp solubilitatea și aciditatea crescând.

Studii recente privind efectul amidonului cu fascicul de electroni au fost efectuate pentru doze de iradiere foarte mari (> 50 kGy) [27, 28] au arătat, pe de o parte, că gradul de degradare a macromoleculei de amidon este depinde de starea fizică (solid sau lichid) și, pe de altă parte că are loc amorfizarea considerabilă a structurii macromoleculare care conduce la creșterea solubilizării în apă rece a amidonului.

Scopul invenției constă în obținerea de amidon modificat având caracteristici funcționale îmbunătățite, destinat aplicațiilor de uz alimentar, prin dezvoltarea unei metode moderne, eficiente, rapide, economice, în același timp și ecologice de tratare cu fascicul de electroni accelerați.

Modificarea în fascicul de electroni accelerați a amidonului, conform invenției, implică operațiuni de stabilire a condițiilor de tratament, de pregătire a probelor și expunerea lor în fascicul. Amidonul se utilizează în formă solidă (pulbere), tratamentul cu fascicul de electroni

acclerați cu energie de 6 MeV se realizează în mediul ambiant, la presiunea și temperatura camerei, cu doze de iradiere în domeniul 10 – 50 kGy.

Modificarea amidonului în fascicul de electroni accelerați, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- înlătură total utilizarea aditivilor, catalizatorilor sau a altor agenți poluanți,
- nu generează produși secundari nedoriti,
- nu prezintă risc de contaminare radioactivă,
- este rapidă și permite controlul simplu și precis al parametrilor de procesare,
- permite procesarea materialului gata ambalat.

EXEMPLUL 1: Procedul de modificare în fascicul de electroni a amidonului

Procedul de modificare a amidonului în fascicul de electroni implică în principal operațiuni de stabilire a condițiilor de tratament, de pregătire a probelor și expunerea lor în fascicul.

În Schema 1 sunt prezentate în mod sintetic și sugestiv etapele de derulare ale tratamentului cu fascicul de electroni a amidonului.

Într-o primă etapă a procesului de tratare și modificare a amidonului în fascicul de electroni pentru setarea parametrilor se stabilesc condițiile de tratament prin determinarea geometriei de iradiere (configurația câmpului de iradiere, parcursul util în material și dimensionarea probelor) urmată de stabilirea parametrilor de tratament (curent fascicul, debit doză, doze de iradiere) și stabilirea sistemului dozimetric de verificare a dozelor de iradiere.

Tratamentul cu fascicul de electroni accelerați se realizează în mediul ambiant, la presiunea și temperatura camerei pentru un debit de doză de 2 kGy/min. Dozele de iradiere în domeniul 10 – 50 kGy se verifică cu ajutorul dozimetriei cu film de triacetat de celuloză (TAC), iar erorile de estimare a dozei nu depășesc 5%.

Amidon de porumb, grâu, orez și cartof sub formă solidă, granulară (pulbere) se împachetează în pungi de polietilenă cu dimensiuni ocupând o arie care permite obținerea unei uniformități a dozei de iradiere de peste 90%. Grosimea probelor este variabilă în funcție de densitatea materialului și energia cinetică a fasciculului ținându-se seama de parcursul util al electronilor în material, R_{μ} , adică parcursul la care doza de ieșire este egală cu doza de intrare în material pentru iradierea pe o singură față a materialului [29] calculat pe baza relației (1):

$$R_u = \frac{0,4 \cdot E - 0,2}{\rho} \quad (1)$$

unde: E – energia cinetică a electronilor accelerați [MeV],

ρ – densitatea materialului [g/cm³].

Apoi probele ambalate sunt poziționate pentru efectuarea tratamentului în incinta de iradiere și verificate condițiile de siguranță și stabiliți parametri de lucru. Se pornește fasciculul și se efectuează tratamentul cu parametri aleși după care fasciculul este oprit, iar probele sunt extrase din incinta de iradiere.

Tratamentul în fascicul de electroni pentru amidonurile care fac obiectul prezentei cereri de brevet, s-a realizat cu un accelerator linear de electroni cu undă progresivă, care generează la ieșirea din structura de accelerare impulsuri de electroni de 3,5 μs, cu frecvența de repetiție de 100 Hz, energie medie de aproximativ 6 MeV și curent în impuls de 75 mA.

EXEMPLUL 2: Influența fasciculului de electroni asupra maselor moleculare și a distribuției de masă a amidonului

Amidon de porumb, grâu, orez și cartof tratat cu fascicul de electroni conform procedurii descris în exemplul 1, a fost supus analizei GPC (Gel Permeation Chromatography) pentru determinarea maselor moleculare și a distribuției de masă. Prepararea probelor pentru această investigație a fost realizată după Han și Lim [30] cu ușoare modificări.

Pentru a urmări influența tratamentului cu fascicul de electroni asupra maselor moleculare și distribuției lor, au fost determinate masa moleculară medie numerică (M_n), masa moleculară medie gravimetrică (M_w) și masa moleculară medie – z (M_z). Indicele de polidispersie IP a fost calculat ca fiind raportul dintre M_w și M_n , pentru a urmări cantitativ modificările distribuției de masă.

În Tabelul 1 sunt prezentate distribuțiile maselor moleculare pentru amidonurile tratate în fascicul de electroni și a formei native corespunzătoare.

Tabelul 1. Distribuțiile maselor moleculare în funcție de doza de iradiere

Doza de iradiere [kGy]	$M_n \times 10^{-4}$ [g/mol]	$M_w \times 10^{-5}$ [g/mol]	$M_z \times 10^{-5}$ [g/mol]	IP
<i>Amidon de porumb</i>				
0	5,52 ± 0,45	3,07 ± 0,22	8,36 ± 0,31	5,56 ± 0,23
10	4,19 ± 0,14	2,34 ± 0,02	6,43 ± 0,03	5,58 ± 0,12
20	3,62 ± 0,37	1,78 ± 0,08	5,43 ± 0,02	4,92 ± 0,27
30	3,42 ± 0,21	1,50 ± 0,03	4,75 ± 0,12	4,41 ± 0,37
40	2,87 ± 0,03	1,16 ± 0,02	3,82 ± 0,10	4,04 ± 0,28
50	2,84 ± 0,13	1,12 ± 0,05	3,48 ± 0,39	3,95 ± 0,34
<i>Amidon de grâu</i>				
0	6,46 ± 0,27	3,43 ± 0,01	7,67 ± 0,01	5,31 ± 0,11
10	3,53 ± 0,02	1,87 ± 0,01	5,87 ± 0,01	5,30 ± 0,04
20	2,58 ± 0,24	1,33 ± 0,01	4,62 ± 0,18	5,20 ± 0,53
30	2,46 ± 0,08	0,94 ± 0,05	3,13 ± 0,14	3,83 ± 0,09
40	2,13 ± 0,20	0,79 ± 0,02	2,37 ± 0,05	3,69 ± 0,34
50	2,31 ± 0,01	0,71 ± 0,07	1,79 ± 0,13	3,07 ± 0,27
<i>Amidon de orez</i>				
0	7,10 ± 0,03	3,80 ± 0,04	9,14 ± 0,02	5,36 ± 0,10
10	5,38 ± 0,15	2,62 ± 0,09	7,86 ± 0,20	4,86 ± 0,45
20	4,74 ± 0,09	2,24 ± 0,19	6,69 ± 0,33	4,72 ± 0,40
30	4,41 ± 0,43	2,04 ± 0,09	6,17 ± 0,02	4,64 ± 0,27
40	4,31 ± 0,24	1,96 ± 0,03	5,90 ± 0,08	4,55 ± 0,19
50	4,11 ± 0,02	1,86 ± 0,09	5,71 ± 0,25	4,53 ± 0,41
<i>Amidon de cartof</i>				
0	8,85 ± 0,04	4,41 ± 0,04	9,81 ± 0,06	4,98 ± 0,20
10	6,72 ± 0,54	3,67 ± 0,23	9,38 ± 0,17	5,46 ± 0,45
20	5,57 ± 0,44	2,98 ± 0,09	8,50 ± 0,28	5,35 ± 0,54
30	4,16 ± 0,11	2,22 ± 0,01	7,60 ± 0,08	5,33 ± 0,13
40	3,38 ± 0,15	1,83 ± 0,10	6,57 ± 0,07	5,40 ± 0,39
50	3,20 ± 0,14	1,73 ± 0,05	6,01 ± 0,23	5,41 ± 0,50

Amidonurile modificate prezintă o scădere a tuturor maselor moleculare odată cu doza de iradiere indicând fenomenul de degradare al macromoleculelor. Evoluția descrescătoare a maselor moleculare cu creșterea dozei de iradiere indică ruperea lanțului polimeric și formarea unor fragmente cu diferite mase moleculare, care modifică distribuția de masă pentru fiecare probă. M_n și M_w scad concomitent, însă evoluția lor este influențată în mod diferit de către iradiere, ceea ce se reflectă în indicii de polidispersie. Astfel, polidispersia scade în urma tratamentului cu fascicul de electroni a amidonurilor cerealiere arătând modificarea distribuției maselor moleculare prin faptul că masa M_w scade mai rapid cu doza de iradiere față de masa M_n . La amidonul de cartof se remarcă o ușoară creștere a polidispersiei după tratamentul în fascicul de electroni, arătând că masa M_n scade mai rapid decât M_w , fracțiunile cu masă moleculară mică aparând cu o pondere mai mare decât fracțiunile cu masă moleculară mare.

EXEMPLUL 3: Efectul tratamentului cu fascicul de electroni asupra comportamentului de curgere a amidonului

Proprietățile reologice ale unui material sunt o consecință a interacțiilor moleculare care au loc în structura moleculară a acestuia. În timpul gelatinizării, granulele de amidon se umflă foarte mult și ca urmare sunt eliberați constituenții granulei, mai cu seamă amiloza ceea ce conduce la formarea unei rețele tridimensionale [31, 32]. Aceste modificări sunt responsabile de caracteristicile reologice pe care suspensiile de amidon le arată în timpul încălzirii și supunerii la tensiuni de forfecare.

Amidon de porumb, grâu, orez și cartof tratat cu fascicul de electroni conform procedurii descris în exemplul 1, a fost supus investigației reologice în suspensie apoasă 5% la 25° C folosind reovîscozimetrul rotațional HAAKE VT[®] 550 (ThermoHaake, Germania), cu cilindru coaxial NV. Valorile vîscozităților aparente au fost calculate conform modelului reologic Cross pentru un efort tangențial de 200 s⁻¹.

Vîscozitatea aparentă a suspensiilor prezintă o evoluție după o lege de scădere exponențială odată creșterea dozei de iradiere (Fig. 1). Astfel, vîscozitatea suspensiei de amidon de porumb scade semnificativ de la 294,24±27,95 mPa·s la 16,35±0,82 mPa·s la o iradiere cu 30 kGy (Fig. 1a). Amidonul de grâu, cu o vîscozitate inițială de 136,94±11,92 mPa·s ajunge, după o iradiere cu 20 kGy, la o vîscozitate de 19,07±1,02 mPa·s (Fig. 1b), iar amidonul de orez cu o vîscozitate inițială mai mare (321,53±20,15 mPa·s) atinge o valoare de 16,67±1,53 mPa·s după o iradiere cu o doză de 40 kGy (Fig. 1c). Vîscozitatea amidonului de cartof care are o valoare foarte mare de 692,79±34,64 mPa·s, prin iradiere cu 30 kGy, scade dramatic la 16,82±1,42 mPa·s (Fig. 1d).

Fig. 1. Efectul iradierii cu fascicul de electroni asupra vîscozității aparente a suspensiilor de amidon de: (a) porumb, (b) grâu, (c) orez și (d) cartof

EXEMPLUL 4: Efectul tratamentului cu fascicul de electroni asupra unor proprietăți fizico-chimice ale amidonului

Proprietățile fizico-chimice și caracteristicile funcționale ale amidonului în sisteme apoase, precum și unicitatea lui în diverse aplicații sunt foarte importante.

Amidon de porumb, grâu, orez și cartof tratat cu fascicul de electroni conform procedurii descris în exemplul 1, a fost supus analizei fizico-chimice pentru a evidenția

influența tratamentului cu fascicul de electroni accelerați asupra unor proprietăți fizico-chimice precum aciditatea, solubilitatea, puterea de umflare, consistența gelului, temperatura și entalpia de gelatinizare.

Aciditatea a fost evaluată prin determinarea pH-ului soluțiilor apoase de amidon 1%, la 25° C, obținute prin dizolvarea amidonului în apă distilată cu agitare magnetică continuă la 85° C timp de 30 min, urmată de răcirea soluției obținute la 25° C.

Prepararea probelor pentru determinarea solubilității s-a realizat prin dizolvarea amidonului în apă distilată cu agitare magnetică continuă la 65° C timp de 30 min, urmată de centrifugare (2000 x g, 15 min) și colectarea supernatantului. Supernatantul colectat s-a evaporat apoi la 110° C cu ajutorul unei balanțe termice Denver IR-200 (Denver Instruments, SUA), după care a fost cântărit reziduul rămas.

Solubilitatea s-a calculat cu formula:

$$s\% = \frac{m_r}{m_i} \cdot 100 \quad (2)$$

unde: m_i – masa inițială de probă [g],

m_r – masa de probă după evaporarea supernatantului (rezidu) [g].

Prepararea probelor pentru determinarea puterii de umflare a urmărit aceeași procedură ca în cazul determinării solubilității. În acest caz după centrifugare, sedimentul obținut a fost cântărit, puterea de umflare calculându-se cu formula propusă de Wattanachant et al. [33]:

$$P_u = \frac{m_s}{m_i(100 - s\%)} \cdot 100 \quad (3)$$

în care: m_s – masa sedimentului umflat [g],

m_i – masa inițială de probă [g],

$s\%$ – solubilitatea probei [%].

Consistența gelurilor de amidon a fost determinată conform metodei descrise de Wu et al. [21], la temperatura camerei (25° C) pe soluții de amidon 5% în KOH 0,2 N, fiind exprimată ca lungimea de curgere a unui mililitru de gel într-o eprubetă ținută în poziție orizontală timp de o oră.

Comportarea termică s-a realizat pe amestecuri de amidon și apă astfel ca procentul de masă pentru apă să fie 70 – 80% folosind un calorimetru dinamic diferențial Perkin-Elmer Diamond (PerkinElmer, Inc., SUA). Determinările au fost efectuate în atmosferă inertă controlată de azot, cu o viteză de încălzire de 5 grade/minut, pe intervalul de temperatură 20 – 90⁰ C.

Soluțiile apoase ale tuturor amidonurilor native studiate prezintă un pH relativ neutru. Tratamentele cu fascicul de electroni accelerați produce o scădere a valorii pH-ului cu doza de iradiere (Tabelul 2), astfel încât la doza de 50 kGy soluțiile au caracter acid (pH = 4,7 – 4,8) pentru amidonurile de porumb, grâu și cartof, în timp ce la amidonul de orez se observă doar o ușoară modificare a valorii pH-ului.

Tabelul 2. Valorile pH-ului pentru amidonurile studiate

Doza de iradiere [kGy]	Tip de amidon			
	<i>Porumb</i>	<i>Grâu</i>	<i>Orez</i>	<i>Cartof</i>
0	7,4 ± 0,2	7,7 ± 0,3	7,5 ± 0,1	6,7 ± 0,1
10	6,8 ± 0,3	5,6 ± 0,3	7,3 ± 0,1	6,2 ± 0,1
20	5,9 ± 0,1	5,3 ± 0,1	7,2 ± 0,1	5,8 ± 0,1
30	5,5 ± 0,2	5,1 ± 0,1	7,2 ± 0,1	5,4 ± 0,2
40	5,0 ± 0,3	5,0 ± 0,1	7,1 ± 0,2	5,1 ± 0,2
50	4,7 ± 0,2	4,7 ± 0,1	7,3 ± 0,3	4,8 ± 0,2

Micșorarea valorii pH-ului într-o soluție corespunde creșterii concentrației ionilor de hidrogen în ea. Faptul că pH-ul se modifică în sens descrescător în urma tratamentului cu fascicul de electroni indică formarea de grupări chimice cu caracter acid cum ar fi grupările carboxil, carbonil, peroxidice. Acest comportament se datorează prezenței oxigenului în timpul tratamentului în fascicul de electroni, care favorizează formarea de radicali liberi, compuși cu legături carbonil (aldehide/cetone), peroxizi organici sau alți produși de degradare caracteristici polizaharidelor și care pot conduce la creșterea acidității soluțiilor.

Solubilitatea și puterea de umflare sunt proprietăți care pun în evidență puterea de interacție dintre lanțurile de amidon din interiorul regiunilor amorfe și cristaline, extinderea acestor interacții fiind influențată de proporția dintre amiloză și amilopectină și de caracteristicile amilozei și amilopectinei în termeni de masă moleculară/distribuție, gradul și lungimea și aranjamentul ramificațiilor [34,35].

Valoarea solubilității crește semnificativ pe măsură ce crește doza de iradiere (Tabelul 3) deoarece moleculele de amidon suferă modificări importante în urma fenomenului de degradare indus prin tratamentul cu fascicul de electroni.

Tabelul 3. Valorile solubilității [%] la 65° C

Doza de iradiere [kGy]	Tip de amidon			
	<i>Porumb</i>	<i>Grâu</i>	<i>Orez</i>	<i>Cartof</i>
0	17,53 ± 1,93	12,63 ± 3,93	17,79 ± 3,00	65,85 ± 5,88
10	27,14 ± 2,63	47,17 ± 7,50	62,17 ± 9,65	77,86 ± 7,27
20	41,77 ± 4,30	52,22 ± 4,36	78,46 ± 5,63	80,29 ± 7,31
30	54,65 ± 6,79	60,29 ± 1,40	76,54 ± 8,81	85,97 ± 9,63
40	65,03 ± 5,13	70,67 ± 2,03	78,05 ± 6,27	85,50 ± 5,83
50	77,52 ± 6,64	80,10 ± 1,42	78,18 ± 4,32	85,33 ± 10,68

Puterea de umflare este o măsură a capacității de hidratare a granulei de amidon și este determinată prin măsurarea cantității de amidon umflat împreună cu apa reținută. O astfel de proprietate este foarte importantă pentru anumite aplicații ale amidonului, mai ales cele din industria alimentară unde calitatea anumitor produse conținând amidon este strâns legată de capacitatea granulelor de amidon de a reține apa și a se umfla.

Tabelul 4. Valorile puterii de umflare [%] la 65° C

Doza de iradiere [kGy]	Tip de amidon			
	<i>Porumb</i>	<i>Grâu</i>	<i>Orez</i>	<i>Cartof</i>
0	25,54 ± 2,10	13,69 ± 1,73	19,22 ± 1,65	18,95 ± 1,40
10	20,21 ± 1,82	14,28 ± 1,93	21,25 ± 2,58	16,69 ± 0,61
20	21,09 ± 2,31	13,53 ± 1,05	20,74 ± 2,35	17,05 ± 1,67
30	21,53 ± 2,03	12,53 ± 0,28	18,56 ± 1,41	16,89 ± 1,08
40	20,12 ± 0,34	12,20 ± 2,03	18,34 ± 0,98	15,13 ± 0,75
50	20,01 ± 0,85	12,02 ± 0,51	18,14 ± 1,08	13,51 ± 0,49

Tratamentul cu fascicul de electroni conduce la o reducere a puterii de umflare pe măsura creșterii dozei de iradiere (Tabelul 4), comportament atribuit faptului că granulele de amidon sunt “sensibilizate”, fiind mai ușor de rupt, ceea ce inhibă capacitatea granulelor de a capta apa și de a provoca umflarea.

Proprietățile de gel rigide sau slabe se datorează asocierii moleculare a legăturilor polimerului [36].

Ca urmare a tratamentului în fascicul de electroni accelerați, valoarea consistenței gelului crește cu doza de iradiere, indicând reducerea acestei proprietăți (Tabelul 5). Această creștere a consistenței gelului se poate datora reducerii conținutului aparent de amiloză.

Tabelul 5. Valorile consistenței gelului exprimată în mm, pentru amidonurile studiate

Doza de iradiere [kGy]	Tip de amidon			
	<i>Porumb</i>	<i>Grâu</i>	<i>Orez</i>	<i>Cartof</i>
0	85 ± 2	88 ± 7	70 ± 7	45 ± 3
10	102 ± 9	108 ± 12	107 ± 10	83 ± 6
20	104 ± 10	112 ± 11	112 ± 9	87 ± 8
30	109 ± 4	116 ± 11	113 ± 9	89 ± 9
40	120 ± 7	128 ± 9	122 ± 8	95 ± 2
50	127 ± 10	132 ± 8	116 ± 12	101 ± 8

Gelatinizarea este una dintre proprietățile cele mai importante ale amidonului și are loc la încălzirea amidonului în exces de apă. Fenomenul de gelatinizare a amidonului reprezintă practic o tranziție de fază asociată cu transformarea fazei cristaline a granulei în fază amorfă, care produce modificări ireversibile în diferite proprietăți funcționale precum gradul de umflare a granulei, solubilitatea, pierderea birefringenței optice.

Tabelul 6. Caracteristicile termice ale amidonurilor observate din curbele DSC

Doza de iradiere [kGy]	T_i [°C]	T_g [°C]	T_f [°C]	ΔH [J/g]
<i>Amidon de porumb</i>				
0	64,1	69,1	72,3	10,2
10	63,7	66,4	72,6	7,4
20	63,4	66,9	71,7	7,8
30	61,0	66,9	69,2	6,1
40	61,1	65,8	70,2	6,2
50	60,9	66,5	70,7	5,1
<i>Amidon de grâu</i>				
0	51,2	58,3	62,3	8,2
10	51,7	58,0	63,2	7,9
20	52,1	57,0	62,9	7,1
30	52,3	56,0	64,1	6,8
40	50,3	57,7	62,9	6,5
50	50,1	57,1	63,1	6,8
<i>Amidon de orez</i>				
0	61,7	66,2	69,3	14,0
10	60,8	65,0	72,1	13,9
20	58,8	65,0	71,6	12,2
30	57,6	65,3	71,0	12,3
40	56,9	64,9	70,8	10,9
50	56,6	64,9	71,1	10,3
<i>Amidon de cartof</i>				
0	48,9	58,4	61,7	17,8
10	50,7	58,8	63,6	16,5
20	51,7	58,7	62,5	13,8
30	51,7	59,5	62,8	13,7
40	53,0	59,2	63,4	10,7
50	53,7	59,9	63,4	7,9

T_i – temperatura unde începe gelatinizarea; T_g – temperatura de gelatinizare;
 T_f – temperatura unde se termină gelatinizarea; H – entalpia de gelatinizare

În Tabelul 6 sunt prezentate temperaturile și entalpia care caracterizează procesul de gelatinizare. Amidonurile cerealiere tratate prezintă o scădere a temperaturii de gelatinizare odată cu doza de iradiere, împreună cu deplasarea și lărgirea domeniului de gelatinizare. Amidonul de cartof tratat prezintă o ușoară creștere a temperaturii de gelatinizare odată cu doza de iradiere, în timp ce domeniul de temperatură se îngustează.

În ceea ce privește entalpia procesului de gelatinizare, valoarea acesteia scade cu creșterea dozei de iradiere.

EXEMPLUL 5: Efectul tratamentului cu fascicul de electroni asupra clarității și stabilității pastelor de amidon

Claritatea este unul din atributele vizuale importante ale unei paste de amidon, mai ales în industria alimentară unde influențează direct luminozitatea și opacitatea produselor, un factor important în determinarea clarității pastei de amidon constituindu-l aranjamentul fizic al moleculelor care contribuie la capacitatea de umflare a granulelor [37].

Amidon de porumb, grâu, orez și cartof tratat cu fascicul de electroni conform procedurii descris în exemplul 1 a fost preparat pentru evaluarea clarității care s-a efectuat după metoda descrisă de Craig et al. [37] cu ușoare modificări, claritatea fiind exprimată ca transmisia (T%) soluției de amidon 1%, măsurată la 620 nm. Prepararea soluțiilor s-a realizat prin dizolvarea amidonului în apă distilată cu agitare magnetică continuă la 85° C timp de 30 min, urmată de răcirea soluției obținute la temperatura camerei (25° C). Măsurătorile au fost efectuate în raport cu un etalon de apă distilată, cu ajutorul unui spectrofotometru Cary 100 Bio (Varian, Inc., SUA) și au fost repetate după 24, 48 și 72 ore, pentru aceleași de probe păstrate la temperatura camerei (25° C).

În Fig. 2 sunt prezentate curbele pentru evoluția clarității pe o durată de 72 ore.

Fig. 2. Claritatea și stabilitatea pastelor de amidon de: (a) porumb, (b) grâu, (c) orez și (d) cartof

Claritatea pastelor de amidon crește cu doza de iradiere, stabilizarea evidentă a acesteia după maximum 24 ore de păstrare conducând la întârzierea fenomenului de retrogradare (formare a unei structuri ordonate). Acest comportament se datorează formării de fragmente moleculare cu dimensiuni mai mici în urma degradării moleculelor de amidon.

**EXEMPLUL 6: Aplicații ale amidonului modificat prin tratament cu
fascicul de electroni**

Dressing-ul pentru salată este un produs semisolid, în care amidonul este folosit pe de o parte ca stabilizator, pentru a îmbunătăți textura și pentru a conferi o aromă plăcută împreună cu ceilalți constituenți ai produsului, iar pe de altă parte pentru a prelungi termenul de valabilitate al produsului.

Au fost preparate dressing-uri având următoare rețetă:

Oțet	28%
Zahăr	2,8%
Amidon	2 - 2,6%
Sare	0,6%
Condimente	după gust
Apă	67,6- 66,6%
Total	100%

A fost astfel comparat amidon de porumb tratat cu fascicul de electroni conform procedurii descris în exemplul 1, la o doză de 10 kGy, cu un amidon pregelatinizat comercial.

Au fost urmărite proprietățile fizico-chimice ca pH-ul, comportament reologic și caracteristici colorimetrice. De asemenea, s-a efectuat și analiza senzorială cu un panel de evaluatori format din 7 membri (2 femei și 5 bărbați). Probele au fost prezentate în mod unitar (aceeași veselă) în orb, identificabile doar cu un cod numeric, la temperatura camerei. Evaluarea caracteristicilor organoleptice ale probelor de către evaluatori s-a realizat pe baza unui test de preferințe bazat pe o scală hedonică cu 5 puncte (5 = îmi place mult și 1 = nu îmi place deloc). S-a calculat pentru fiecare caracteristică punctajul mediu (P_m) al panelului, apoi prin însumarea acestora s-a determinat punctajul mediu total (P_{mt}) exprimat cu o zecimală. Pe baza P_{mt} acordat de panelul de evaluatori s-a efectuat evaluarea calității organoleptice a produsului prin comparare cu o scară de 40 de puncte conform Tabelului 7.

Tabelul 7. Punctajul mediu total și calificativul corespunzător

Punctaj mediu total (P_{mt})	Calificativ acordat
36 - 40	Foarte bun
28 - 35	Bun
21 - 27	Satisfăcător
15 - 20	Nesatisfăcător
8 - 14	Necorespunzător

Dressing-urile obținute arată valori apropiate pentru proprietăți ca pH și vîscozitate aparentă, însă pentru atributele colorimetrice apar diferențe clare după cum se poate observa în Tabelul 8. Dressing-ul conținând amidon modificat prin tratament în fascicul de electroni prezintă valori mai mari, în special pentru luminozitate și claritate, ceea ce indică că acest produs este mai atractiv din punct de vedere al culorii. Comparând acest aspect cu rezultatele obținute la analiza senzorială (Fig. 3), se poate observa că îmbunătățirea culorii dedusă la investigarea fizico-chimică se reflectă în evaluarea paneliștilor care au oferit un punctaj mai mare dressing-ului cu amidon modificat prin iradiere ($P_m = 4,80 \pm 0,50$) decât celui cu amidon pregelatinizat ($P_m = 4,50 \pm 0,45$).

Tabelul 8. Valorile caracteristicilor fizico-chimice pentru dressing-uri

Tip amidon	pH	$\square^{25\text{ }^{\circ}\text{C}, \gamma = 200\text{ s}^{-1}}$ [mPa·s]	L^* [%]	C^*	h^* [grade]
pregelatinizat	$3,1 \pm 0,1$	$56,81 \pm 4,59$	$23,02 \pm 0,16$	$4,79 \pm 0,13$	$77,51 \pm 0,52$
10 kGy	$3,1 \pm 0,0$	$54,67 \pm 2,52$	$32,05 \pm 0,10$	$10,97 \pm 0,15$	$79,39 \pm 0,15$

Aspectele senzoriale evaluate nu arată diferențe semnificative pentru cele două dressing-uri (Fig. 3). Prelucrarea statistică ANOVA a punctajelor medii obținute pentru cele două produse arată că, pentru un nivel de încredere de 95%, acestea nu sunt semnificativ diferite ($F = 0,12235$, $p = 0,7317$).

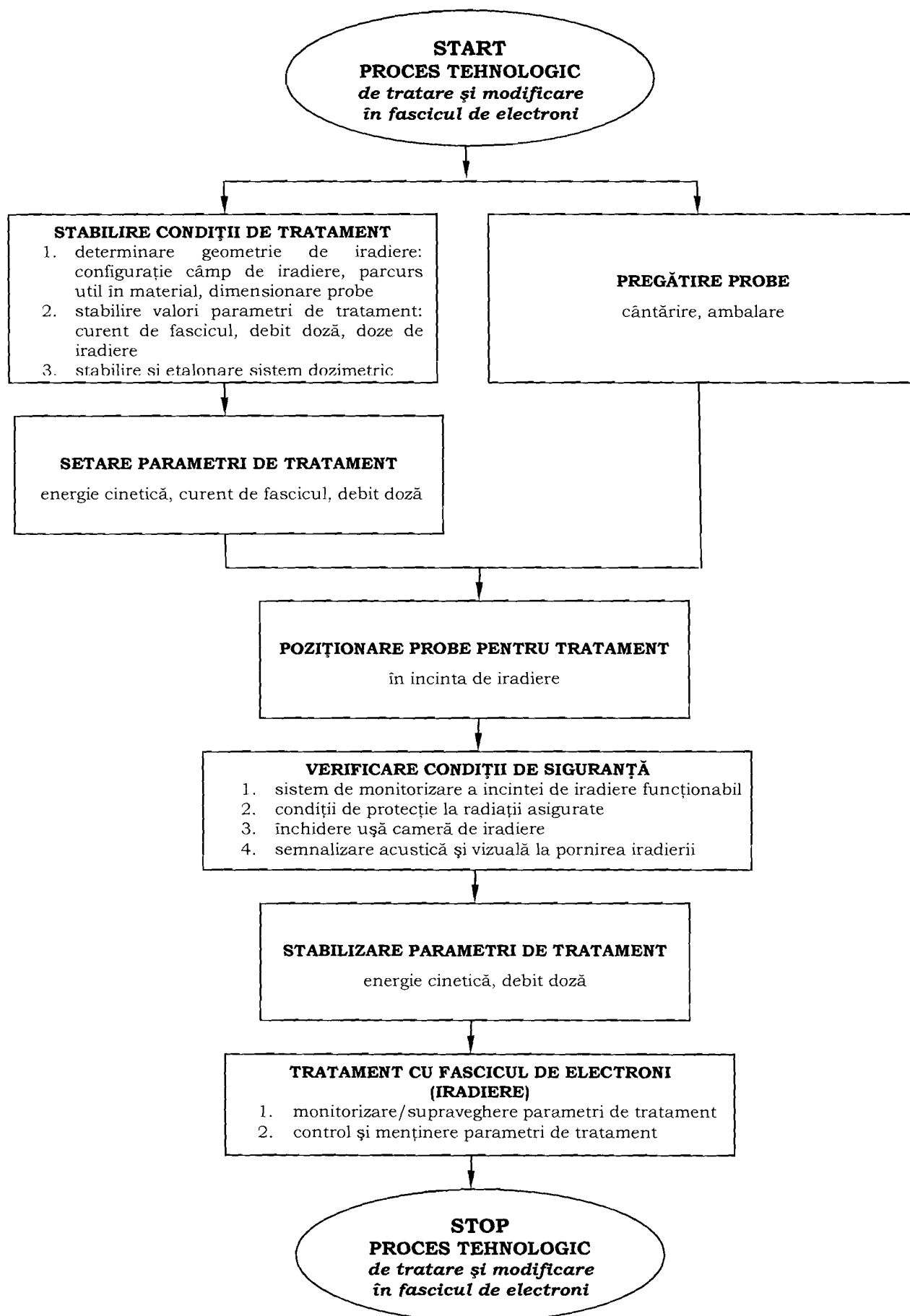
Fig. 3. Evaluarea senzorială a dressing-urilor pentru salată

În ansamblu, analiza senzorială arată o bună apreciere a produselor explicată prin punctajul mediu total al celor două dressing-uri, cu valori apropiate de $36,53 \pm 3,09$ pentru amidonul pregelatinizat și, respectiv, $36,94 \pm 3,19$ pentru amidonul modificat cu 10 kGy, permițând înscrierea ambelor produse la calificativul *foarte bun*.

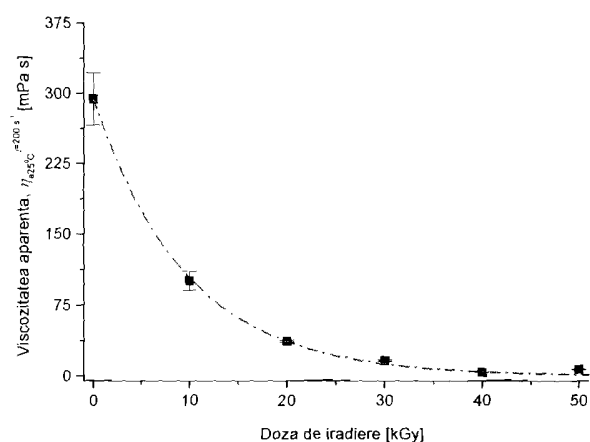
S-a arătat că amidonul modificat în fascicul de electroni conferă acestui tip de produs proprietăți superioare amidonului modificat printr-o metodă clasică, astfel că el poate fi utilizat, de exemplu, în aceste tipuri de dressing-uri.

REVENDICĂRI

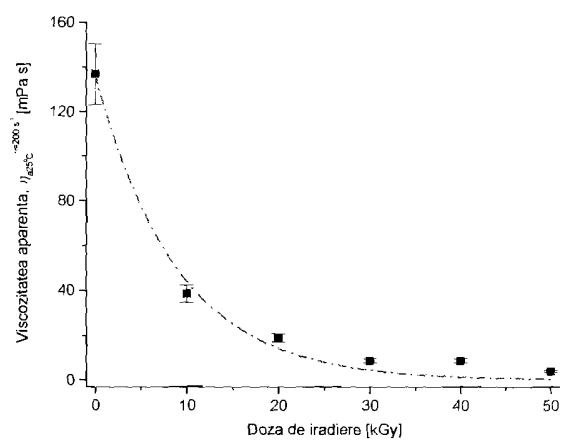
1. Amidon modificat prin tratament cu fascicul de electroni accelerați de 6 MeV, în domeniul 10 – 50 kGy, cu un debit de doză de 2 kGy/s, provenit din porumb, grâu, orez, cartof.
2. Amidon modificat conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** masele moleculare M_n , M_w , M_z scad odată cu doza de iradiere prin fenomenul de rupere a lanțului polimeric și formare a unor fragmente cu diferite mase moleculare, care modifică distribuția de masă.
3. Amidon modificat conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** vîscozitatea aparentă a soluției apoase scade exponențial cu creșterea dozei de iradiere.
4. Amidon modificat conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** aciditatea și solubilitatea cresc cu doza de iradiere, iar puterea de umflare, consistența gelului, temperatura și entalpia de gelatinizare scad cu creșterea dozei de iradiere.
5. Amidon modificat revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** claritatea și stabilitatea pastelor se îmbunătățesc odată cu întârzierea procesului de retrogradare, pe măsura creșterii dozei de iradiere.
6. Amidon modificat revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** poate fi utilizat în produse de uz alimentar.



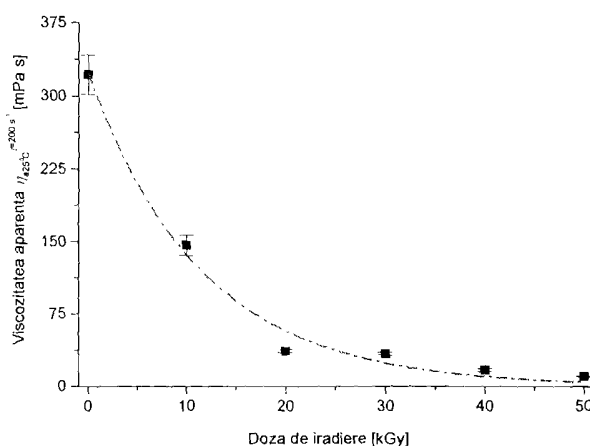
Schema 1. Metodologia de obținere a amidonului modificat prin tratament în fascicul de electroni



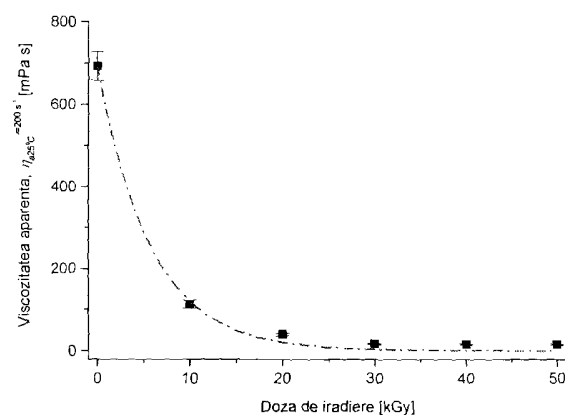
(a)



(b)

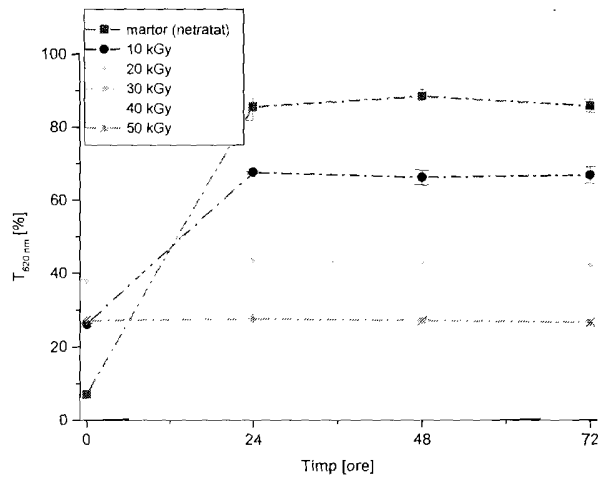


(c)

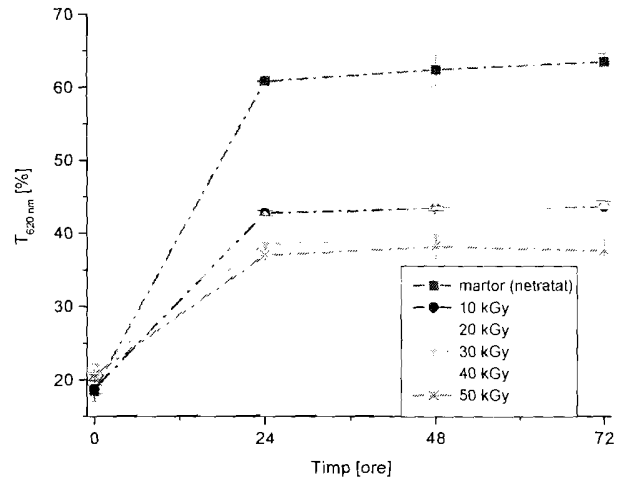


(d)

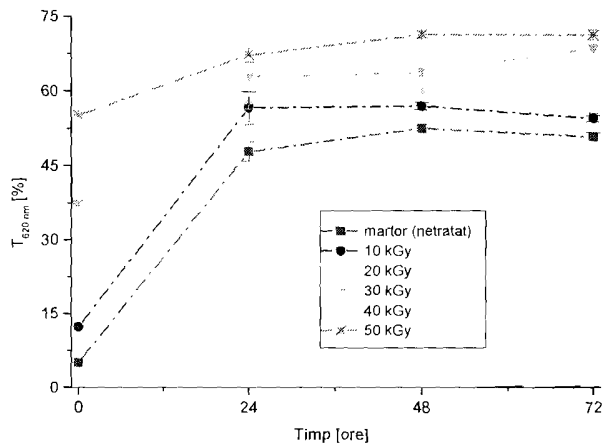
Fig. 1. Efectul iradierii cu fascicul de electroni asupra vîscozității aparente a suspensiilor de amidon de: (a) porumb, (b) grâu, (c) orez și (d) cartof



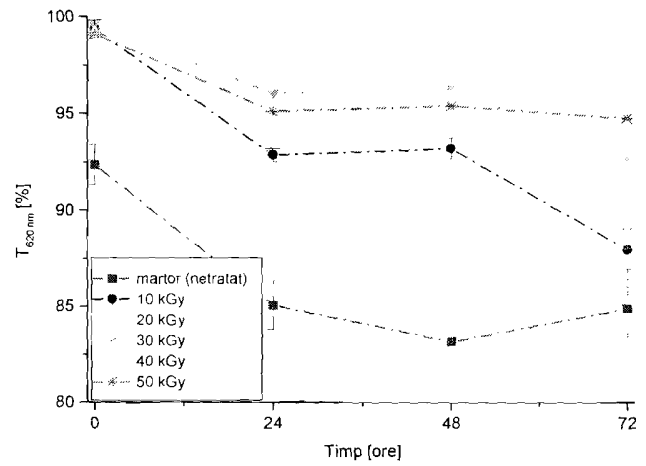
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 2. Claritatea și stabilitatea pastelor de amidon de: (a) porumb, (b) grâu, (c) orez și (d) cartof

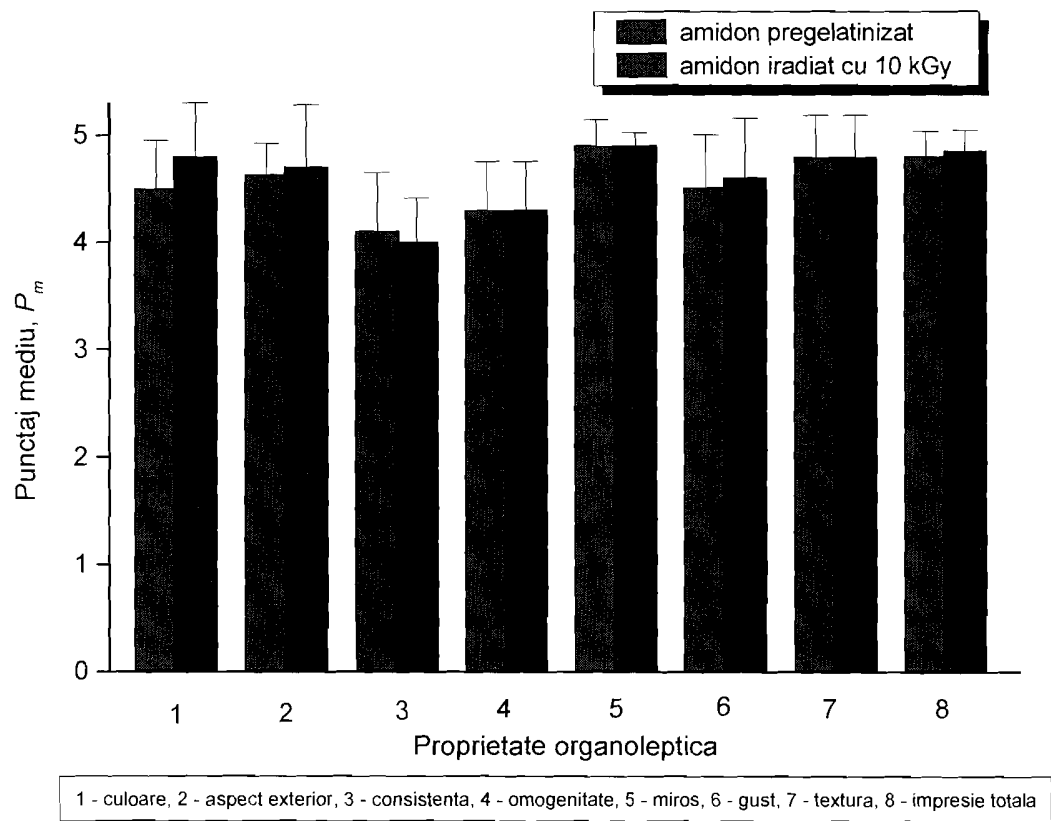


Fig. 3. Evaluarea senzorială a dressing-urilor pentru salată