

ACADEMIA DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI

INSTITUTUL DE CHIMIE

Cu titlu de manuscris

C.Z.U.: [50044.36:50044.36]:663.2(043.2)

COVACI ECATERINA

**INFLUENȚA UNOR FACTORI FIZICO-CHIMICI ASUPRA
STABILIZĂRII COMPLEXE A VINURILOR TINERE**

144.01 – CHIMIE FIZICĂ

Teză de doctor în științe chimice

Conducător științific:



**Duca Gheorghe,
acad., dr. hab. în șt. chim.,
prof. univ.**

Consultant științific:



**Sturza Rodica,
dr. hab. în șt. teh.,
prof. univ.**

Autor:



Covaci Ecaterina

CHIȘINĂU, 2016

© Covaci Ecaterina, 2016

CUPRINS

ADNOTARE	5
LISTA ABREVIERILOR	8
INTRODUCERE	9
1. STABILITATEA COMPLEXĂ A SISTEMELOR ALIMENTARE DISPERSE – REPERE TEORETICE	16
1.1. Factorii determinanți ai stabilității sistemelor alimentare disperse	16
1.1.1. Clasificarea sistemelor alimentare disperse după gradul de instabilitate	16
1.1.2. Caracteristica componentelor instabilității complexe în sistemele alimentare	19
1.2. Termodinamica și cinetica stabilizării fizico-chimice a sistemelor alimentare disperse	29
1.2.1. Stabilizarea prin administrarea substanțelor ce reduc tensiunea superficială din sistem	30
1.2.2. Stabilizarea prin administrarea inhibitorilor chimici și biologici	31
1.3. Stabilitatea complexă a vinurilor tinere	32
1.3.1. Sistemul dispers al vinului tânăr	32
1.3.2. Factorii determinanți ai stabilității complexe în vinuri și originea acestora	35
1.3.3. Termodinamica și cinetica stabilizării fizico-chimice a vinurilor	39
1.3.4. Procedee și mecanisme de stabilizare fizico-chimică a vinurilor	42
1.4. Concluzii la capitolul 1	44
2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE	46
2.1. Caracteristica și proprietățile materiilor prime, preparatelor biologice și substanțelor chimice utilizate	46
2.2. Metode de cercetare	52
2.3. Metode de prelucrare a datelor experimentale	59
2.4. Concluzii la capitolul 2	63
3. INFLUENȚA TRATĂRILOR TEHNOLOGICE ASUPRA STABILITĂȚII COMPLEXE A VINURILOR TINERE	64
3.1. Influența tratamentelor pre-fermentative și a procesului de macerare – fermentare asupra stabilității complexe a vinurilor tinere	64
3.2. Impactul agenților de cleire asupra conținutului de substanțe coloidale din vinuri	68
3.3. Investigarea procesului de sorbție a proteinelor din vinuri de către bentonită	71
3.4. Stabilirea influenței procedeei și temperaturii de stabilizare asupra parametrilor fizico-chimici și stabilității complexe a vinurilor	79
3.5. Studiul termodinamic și cinetic al procesului de precipitare a tartratului acid de potasiu în vinuri	85
3.6. Concluzii la capitolul 3	90

4. STABILIZAREA COMPLEXĂ A VINURILOR TINERE ÎNAINTE DE ÎMBUTELIERE	92
4.1. Impactul inhibitorilor chimici asupra procesului de precipitare cristalină în vinuri	92
4.2. Influența agenților de sulfitare folosiți înainte de îmbuteliere asupra stabilității complexe a vinurilor	96
4.3. Interdependența factorilor determinanți ai stabilității complexe și temperatura de saturație a vinurilor	100
4.4. Optimizarea procesului de producere și stabilizare a vinurilor tinere	106
4.5. Concluzii la capitolul 4	112
CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI	114
BIBLIOGRAFIE	116
ANEXE	131
Anexa 1. Factorii determinanți ai calității strugurilor și vinului	132
Anexa 2. Cerere de înregistrare a brevetului de invenție de scurtă durată <i>Aparat pentru stabilizarea vinurilor împotriva tulburărilor cristaline</i>	133
Anexa 3. Brevet de invenție de scurtă durată nr. 952 <i>Procedeu de sulfitare a produsului vinicol</i>	135
Anexa 4. Act de implementare a regimurilor tehnologice recomandate la stabilizarea vinurilor albe tinere	138
Anexa 5. Act de implementare a regimurilor tehnologice recomandate la stabilizarea vinurilor roșii tinere	139
Anexa 6. Exemple de sisteme disperse alimentare	140
Anexa 7. Clasificarea vinurilor line în Republica Moldova	141
Anexa 8. Compoziția chimică a vinului pe principalele clasele de compuși chimici	142
Anexa 9. Analiza critică a procedeelor de stabilizare cristalină a vinurilor	144
Anexa 10. Valoarea indicilor fizico-chimici și cromatici în probele de vin experimentale	146
Anexa 11. Valoarea indicilor specifici în probele de vin experimentale	147
DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII	148
CURRICULUM VITAE	149

ADNOTARE

la teza „**Influența unor factori fizico-chimici asupra stabilizării complexe a vinurilor tinere**”, prezentată de Covaci Ecaterina pentru solicitarea gradului de doctor în științe chimice, Chișinău, 2016. Teza constă din introducere, 4 capitole, concluzii și recomandări, bibliografie ce include 217 titluri, 11 anexe, 115 pagini text de bază, 22 tabele și 46 figuri. Rezultatele cercetărilor efectuate sunt expuse în: 11 articole, 8 teze și 2 brevete de invenție naționale.

Cuvinte-cheie: factori fizico-chimici, precipitare tartrați, procedee de stabilizare complexă, sorbție proteine, vinuri tinere.

Domeniul de studiu: 144.01 – Chimie fizică.

Scopul lucrării constă în stabilirea tipului și naturii proceselor, calcularea variației parametrilor termodinamici și cinetici în procesul de sorbție a proteinelor și de precipitare a tartratului acid de potasiu iar ca finalitate determinarea condițiilor optime de stabilizare complexă a vinurilor tinere albe și roșii. **Obiectivele** propuse: investigarea proceselor de stabilizare cristalină și coloidală din prisma cineticii și termodinamicii, în vederea elucidării naturii și tipului acestora; studierea influenței temperaturii, procedeele de stabilizare, operațiunile pre-fermentative și de condiționare a vinurilor tinere asupra variației parametrilor fizico-chimici și specifici stabilității acestora; prelucrarea matematică a datelor experimentale cu obținerea unor ecuații de regresie globale care descriu procesele studiate sub influența factorilor determinanți.

Noutatea și originalitatea științifică rezidă în elucidarea influenței factorilor fizico-chimici asupra stabilizării complexe a vinurilor tinere. Pentru prima dată a fost determinată variația parametrilor termodinamici și cinetici ai procesului de sorbție a proteinelor și de precipitare a sărurilor tartrice în sistem real – vin tînăr. A fost posibilă, pentru prima dată, elaborarea unui agent de sulfitare pe bază de metabisulfid de potasiu ce păstrează stabilitatea cristalină a vinurilor și prezintă un nivel redus de toxicitate față de organismul uman. Rezultatele studiului au permis, pentru prima dată, elaborarea și verificate în practică a două scheme tehnologice de stabilizare complexă a vinurilor tinere.

Problema științifică soluționată rezidă în argumentarea regimurilor de stabilizare complexă recomandate pentru vinurile tinere prin minimum de operațiuni tehnologice. Studierea modificărilor biochimice și coloidale, calcularea variației parametrilor termodinamici și cinetici ai proceselor ce se petrec pe durata acestei stabilizări au permis elucidarea influenței factorilor fizico-chimici asupra calității și caracteristicilor specifice ale vinurilor tinere.

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă constă în stabilirea influenței temperaturii, schemelor de producere, procedeele de condiționare, inhibitorilor chimici asupra stabilizării vinurilor tinere, ceea ce a permis identificarea regimurilor optime de obținere a vinurilor stabile și de calitate. Procedeele tehnologice recomandate în baza studiului pot fi aplicate la întreprinderile vinicole fără a necesita utilaje speciale, iar re folosirea tartrului obținut la detartrarea vinurilor soluționează problemele de protecție a mediului. A fost constituit modelul matematic al procesului de stabilizare complexă a vinurilor tinere albe și roșii.

Implementarea rezultatelor științifice s-a realizat la combinatul de vinuri „Cricova” S.A. pentru stabilizarea complexă a 7 loturi de vin tînăr în volum total de 17 000 dal, în perioada decembrie 2014 – ianuarie 2015.

АННОТАЦИЯ

к диссертации Ковачи Екатерины „Влияние физико-химических факторов на комплексную стабилизацию молодых вин” представленной на соискание ученой степени доктора химических наук, Кишинёв, 2016. Диссертация состоит из введения, 4 глав, общих выводов и рекомендаций, библиографического списка из 217 источников, 11 приложений, 115 страниц основного текста, 46 рисунков и 22 таблиц. Результаты научных исследований были опубликованы в: 11 статьях, 8 тезисах и двух национальных патентах.

Ключевые слова: физико-химические факторы, процесс комплексной стабилизации, винные осадки, сорбция белков, молодые вина.

Область исследования – 144.01 - Физическая химия

Цель работы является определение типа и характера процессов, расчет изменения термодинамических и кинетических параметров в процессе коллоидной и кристаллической стабилизации и в качестве окончательного установления оптимальных условиях при комплексной стабилизации молодых белых и красных вин. **Предложенные задачи:** изучение кристаллических и коллоидных стабилизации процессов с точки зрения кинетики и термодинамики с целью выяснить их природы и типа; установление влияния температуры, производственных схем, стабилизационных процессов, предварительно ферментативных и кондиционирования операций на изменение физико-химических параметров и стабильности молодых вин; статистическая обработка данных с получением уравнений регрессии.

Научная новизна и оригинальность заключаются в выяснении влияния физико-химических факторов на процесс комплексной стабилизации молодых вин. Впервые, в процессе сорбции белков и осадка винных солей были определены термодинамические и кинетические параметры в реальной системе – молодое вино. В первый раз, было возможно разработавание одновозможного агента для сульфитации на основе метабисульфита калия, который сохраняет кристаллическую стабильность вин и имеет низкий уровень токсичности по отношению к человеку. Результаты исследования позволили впервые, разработать и проверить на практике два технологических схем комплексной стабилизации вин.

Научная задача, рассматриваемая в диссертации, состоит в определении режимов комплексной стабилизации рекомендованных для молодых вин с минимальными технологическими операциями. Изучение биохимических и коллоидных изменений, установление термодинамических и кинетических параметров процессов, которые происходят во время стабилизации, позволили выяснить факторы, влияющие на качество молодых вин.

Теоретическая значимость и практическая ценность заключается в установлении влияния температуры, производственных схем и процессов стабилизации на устойчивость молодых вин, что позволило выявить оптимальный режим для получения стабильных и качественных молодых вин. Рекомендуемые технологические процессы, основанные на исследовании, могут быть применены на винодельческих предприятиях, не требуя специального оборудования, а повторное употребление винного камня способствует решению экологических проблем. Была создана математическая модель процесса комплексной стабилизации вин.

Внедрение научных результатов проводилось В. К. „Крикова” на 7 партиях молодого вина в общем объеме 17 тыс. дал, через предложенные схемы стабилизации в декабре 2014-январе 2015 года.

ANNOTATION

of the thesis „**The influence of physico-chemical factors on the complex stabilization of young wines**”, presented by Covaci Ecaterina for PhD degree in chemistry, Chişinău, 2016. The thesis consists of introduction, four chapters, general conclusions and recommendations, bibliography with 217 sources, 11 annexes, 115 pages of main text, 46 figures, and 22 tables. The obtained results are exposed in 11 articles, 8 abstracts and two national invention patents.

Keywords: physico-chemical factors, complex stabilization processes, tartrate precipitation, protein absorption, young wines.

Field of study: 144.01 – Physical chemistry

The aim of the research was to establish the type and the nature of the processes, to calculate the variation of thermodynamic and kinetic parameters in the process of proteins sorption and tartaric salt precipitation, as finality the optimal conditions for complex stabilization of white and red young wines were established. Proposed **objectives:** investigation of colloidal and crystalline stabilization through the prism of kinetics and thermodynamics, in aim to elucidate the type and the nature of processes that occur; to establish the influence of applied temperature, stabilization procedures, pre-fermentatives and conditioning operations to the physico-chemical and stability parameters changes in young wines; mathematical processing of the experimental data to establish general regression equations that describe the studied processes under the influence of determinant factors.

Novelty and scientific originality lies on the elucidation of physico-chemical factors that influence the complex stabilization of young wines. For the first time, was determined the change of thermodynamic and kinetic parameters in processes of proteins sorption and tartaric salt precipitation in a real system as young wine. It was possible, for the first time, to develop a sulphitation agent based on potassium metabisulphite that keeps the crystalline stabilization of wines and present a low toxicity level to human body. Results of the study allowed, for the first time, development and testing two technological schemas of wines complex stabilization in practice at a wine factory.

The solved scientific problem consists in the scientific argumentation of complex stabilization schemes recommended for young wines by minimum technological operations. The establishment of the thermodynamic and kinetic parameters variation during stabilization, study of the biochemical and colloidal changes that occur in this process allowed to elucidate the influence of physico-chemical factors on the quality and specific characteristics of young wines.

The theoretical significance and practical value of thesis is based on establishing the influence of temperature, production schemes, stabilization processes and chemical inhibitors on the stability of young wines, which allowed identifying the optimum for obtaining stable and quality young wines. Recommended technological processes may be applied to wineries without requiring special equipment and the reuse of tartar collected in winemaking solved global environmental problems. The mathematical model of white and red wines complex stabilization was developed.

Implementation of scientific results was done at „Cricova” S.A. winery on seven young wine lots in a total volume of 17 thousand dal through complex stabilization schemes developed in the study, during December 2014 – January 2015.

LISTA ABREVIERILOR

ABTS^{•+} – cation-radical (acidul 2,2 azino-bis 3-etilbenzotiazolin-6-sulfonic;
CMC – carboximetilceluloza;
CNVCPA – Centrului Național de Verificare a Calității Produselor Alcoolice din Moldova;
GIT – gradul inițial de instabilitate tartrică;
q – cantitatea de proteină adsorbită;
kDa – kilo Dal;
hl – hecto litru (10^2 l);
ICP – plasmă indusă prin frecvențe înalte;
MeT – acid metatartric;
MP – manoproteină;
 η – randamentul de adsorbție;
nm – nanometri (10^{-9} m);
OIV – Organizația Internațională a Viei și Vinului;
 μ S – microSime;
 τ – timpul;
UE – Uniunea Europeană;
UV/Vis – domeniul ultraviolet vizibil;
HPLC – cromatografia lichidă de performanță înaltă;
THK – tartrat acid de potasiu;
TAV – titrul alcoolic volumic;
R² – coeficientul de determinare;
Y – temperatura de saturație a vinului examinat.

INTRODUCERE

Produsele alimentare utilizate în viața cotidiană reprezintă sisteme disperse complexe constituite din două sau mai multe faze (preparate din carne, produse lactate, semifabricate, produse alcoolice, etc.) precum și medicamentele, produsele cosmetice și sistemele biologice (sîngele, tesuturile, limfa, etc.). Între fazele sistemelor constitutive există o suprafață de contact mare care conferă anumite proprietăți specifice, printre care instabilitatea termodinamică ridicată [1]. Cunoașterea particularităților compoziției chimice a produselor agroalimentare și a alimentelor prelucrate se impune, atât pentru cunoașterea proceselor care au loc la nivelul acestora în timpul circuitului logistic, al fabricării și comercializării, cât și pentru stabilirea nivelului de calitate, a potențialului nutritiv și tehnologic, în relație cu toți operatorii ce intervin de-a lungul lanțurilor agro-alimentare [2].

Actualitatea și importanța problemei abordate

Alimentele și alimentația reprezintă o problemă deosebit de importantă în orice societate, cu consecințe economico-sociale și efecte asupra mediului și sănătății umane. Piața globală de mărfuri și produse este complexă și în permanență mișcare dar și foarte deschisă celor ce reacționează prompt la cerințele și la preferințele consumatorului în raport cu calitatea și tipul produsului comercializat. O soluție de a rămîne în competiție fără a pierde uniformitatea produselor constă în plasarea unui produs calitativ, cu proprietăți curative majore, iar raportul preț/calitate la o valoare constantă.

Numeroase materii prime și produse alimentare se alterează sau își pierd stabilitatea fizico-chimică ușor, diminuînd considerabil durata lor de păstrare. Prelungirea acestei durate este necesară pentru eliminarea caracterului sezonier al consumului, creșterea disponibilității către consumatori și reducerea pierderilor de produse alimentare. În acest sens, se recurge la utilizarea unor procedee de stabilizare relativă a proprietăților alimentelor – diverse metode de conservare. Utilizarea uneia sau alteia dintre metodele de conservare implică diverse operațiuni tehnologice suplimentare, în urma cărora produsele suferă modificări fizice, chimice și chiar biochimice. Scopul final al conservării printr-o anumită metodă, sau prin aplicarea conjugată a cîtorva, este de a inhiba sau chiar a distruge enzimele produselor și a microorganismelor care habitează produsele, astfel încît, stabilitatea la păstrarea produselor alimentare să fie cît mai mare [3].

O atenție deosebită se acordă păstrării calității mărfurilor alimentare pe durata stocării sau depozitării acestora, în care se pot produce modificări importante și de cele mai multe ori nedorite. Aceste modificări se produc datorită stabilității relative a acestora sub influența factorilor interni (structurali) și cei externi, care modifică proprietățile fundamentale, prin

processe de degradare, alterare, contaminare chimică sau bacteriologică, impurificare cu substanțe străine, etc. Dezechilibrele produse de acești factori sunt de natură fizică, chimică, biochimică sau microbiologică [4].

Unul din produsele alimentare utilizate frecvent în nutriția umană este vinul [217], care din punct de vedere termodinamic reprezintă un sistem dispers complex cu o stabilitate fizico-chimică limitată în timp. Compozițional vinul este constituit din peste 1500 compuși chimici ce provin din trei surse principale: materia primă producă de mii de soiuri de struguri crescute pe diferite areale geografice sub influența diferitor climate și altitudini; procesul de fermentare realizat de o multitudine de sușe de levuri; precum și din procesul de maturare și stabilizare complexă descrise în Anexa 1 [5]. O serie dintre substanțele identificate în vin se găsesc în stare coloidală, iar caracteristicile senzoriale, compoziția chimică, limpiditatea și calitatea sunt parametri care depind de conținutul coloizilor, forma și nivelul de stabilitate a acestora.

Conform tendințelor din ultima perioadă privind abordarea unui stil de viață sănătos și activ, consumatorii s-au îndreptat spre vinuri mai ușoare, легere, echilibrate și cu valoare biologică majorată, precum vinurile de țară, cele tinere și de consum curent [6]. Conform datelor statistice ale OIV, producția globală de vinuri în 2014 a fost estimată la 279 milioane hectolitri iar pentru 2020 la 322 milioane hectolitri. Această ascensiune a producției vinicole globale este asociată cu creșterea consumului în țări ca: China, SUA (majorare de 50 %), Franța, Anglia și Germania (creștere de 20 ÷ 30 %), axată în mare parte pe vinuri comercializate în vrac și consumate în condiții casnice sau localuri publice la *ulcior* sau *pahar* [7 – 9].

Geneza gustului și buchetului în vin se realizează prin procese și schimbări biochimice (hidrolizare, polimerizare, oxidare, precipitare, etc.) pe durata stabilizării-maturării foarte lente (maturarea și stabilizarea naturală poate dura ani de zile) [10, 11]. Din gama de produse vinicole, vinurile tinere sunt cele mai dificil de stabilizat, fiind necesară accelerarea proceselor biologice și chimice ce au loc, într-un termen de câteva luni de la producere. În plus, sistemul coloidal al acestora se opune limpezirii, stabilizării, prezintă un aspect lăptos prin conținutul major al compușilor constitutivi sau formați în decursul fermentării alcoolice (pectine, glucani, proteine, polizaharide, polifenoli, săruri organice și minerale, etc.) [12 – 14]. Autorii López R. (2003) și Sauvage F. (2010) denotă că, sărăcirea excesivă a vinului în acești componenți nu este recomandată, astfel, că se diminuează acțiunea fiziologică și curativă, caracterul aromatic al acestuia [15, 16].

Procesul de elaborare și stabilizare a vinurilor tinere a constituit obiect de studiu pentru numeroși savanți de talie internațională și națională. Bazele științifice și metodologice din domeniu sunt descrise în lucrările lui: Герасимов М., Гержиковой В., Зинченко В.,

Неборский P. (Rusia); Ribereau-Gayon P., Maujean A., Blateyron L. (Franța); Odageriu Gh., Cotea V., Țîrdea C. (România); Sun X., Achaerondio I. (Europa, America), etc. În acest context, pe plan național au fost elaborate diferite scheme tehnologice și o serie de recomandări specifice – instrucțiuni tehnologice, reguli generale și procedee brevetate pentru producerea și stabilizarea vinurilor tinere de către: Ungureanu P., Rusu E., Taran N., Prida I., Sîrghi C., etc.

Stabilizarea sistemelor alimentare inclusiv a vinului și băuturilor alcoolice este necesară pentru stoparea sau reducerea intensității schimbărilor fizice pe perioada de valabilitate a produselor, astfel ca, sistemul să fie considerat termodinamic stabil. Operațiunile tehnologice aplicate pentru a asigura stabilitate vinului tânăr au la bază fenomene coloidale [14], de adsorbție și floclare [17, 18], precum și interacțiunile dintre coloizii adăugați și cei existenți în acesta [19 – 21]. Printre acestea enumerăm tratarea cu frig [22 – 24], administrarea substanțelor de cleire [25 – 27] și utilizarea inhibitorilor organici și chimici [28, 29]. Procedeele sus-numite sunt eficiente în vederea stabilizării complexe a vinurilor tinere iar optimizarea lor vizează selectarea corectă a substanțelor și a parametrilor de proces pentru a favoriza eficiența maximă a acestora.

Descrierea pe scară largă a mecanismelor ce se petrec în vin este posibilă prin modelul izotermelor de adsorbție (de tip Langmuir și Freundlich) [30 – 32] și investigațiilor cinetice (modelul pseudo-cinetic de ordinul I, II și difuzia interparticulară) [33 – 37]. Indicii fizico-chimici, organoleptici și cei specifici stabilității în vinurile tinere ambalate variază în funcție de procedeele tehnologice efectuate pentru limpezirea și stabilizarea lor. Numeroase studii realizate de Ribereau-Gayon P., Vallee D., Cotea V., Зинченко B., Taran N., Prida I., Sîrghi C., etc. asupra influenței diferitor procedee tehnologice de producere a vinurilor tinere, și-au avut scop doar studiul schimbărilor indicilor fizico-chimici, fără determinarea proceselor coloidale, termodinamice și fizice ce au loc. Studiile realizate de Blade W., Achaerondio I. și Sun X. au fost axate pe sorbția proteinelor de către diferite tipuri de bentonită și adsorbantți în soluții model. De asemenea, Rodriguez-Clemente R. și colegii sai (1988) au studiat precipitarea tartratului acid de potasiu în condițiile unui vin model din care s-au exclus interacțiunile între componentele constitutive ale unui sistem real, precum vinul tânăr [38].

Din cele expuse, vinurile tinere, organice și cele de țară sunt vinuri ce în scurt timp vor deține ponderea cea mai mare din producția vinicolă mondială comercializată, iar prin capacitatea antiradicalică și antioxidantică maximală vor fi adjuvanți alimentari esențiali în condițiile actuale de stres. Astfel, valoarea biologică majorată, acțiunea antioxidantică și antiradicalică a acestor vinuri rămân factori importanți de decizie a consumatorilor. În vederea păstrării acestor calități curative și aromatice în vinurile tinere, procesul de stabilizare complexă

trebuie să reducă conținutul componentelor destabilizante la un nivel ce determină limpezirea naturală ulterioară și nu îndepărtarea totală a acestora.

În vederea racordării produselor vinicole la cerințele consumatorilor și a piețelor de desfacere mondiale, producătorii trebuie să plaseze vinuri tinere și organice calitative, la preț redus și cu caracteristici organoleptice asemănătoare celor mature (maturare accelerată, tehnologii de producere perfecționate, preparate enzimatic, etc.) [6]. În acest context, perfecționarea schemelor tehnologice de producere și de stabilizare a vinurilor tinere reprezintă o sarcină actuală pentru sectorul vitivinicol din Republica Moldova. Asigurarea stabilității complexe a acestor vinuri printr-un număr minim de operațiuni tehnologice, constatarea modificărilor biochimice și coloidale care au loc, păstrarea caracteristicilor organoleptice specifice, valorii biologice majore, este valoroasă și economic justificată.

Scopul și obiectivele tezei includ stabilirea tipului și naturii proceselor, calcularea variației parametrilor termodinamici și cinetici în procesul de sorbție a proteinelor și de precipitare a tartratului acid de potasiu, iar ca finalitate determinarea condițiilor optime de stabilizare complexă a vinurilor tinere albe și roșii. În vederea realizării scopului propus, s-au trasat obiective specifice ce includ:

- investigarea proceselor de stabilizare cristalină și coloidală din prisma cineticii și termodinamicii, în vederea elucidării naturii și tipului acestora;
- studierea influenței temperaturii și a procedurii de stabilizare aplicate asupra stabilității fizico-chimice a vinurilor tinere;
- stabilirea unor criterii specifice și nespecifice de control pe parcursul procesului de producere și înainte de îmbutelierea vinurilor tinere;
- constatarea influenței diferitor operațiuni pre-fermentative și de condiționare asupra variației parametrilor fizico-chimici și specifice stabilității în vinurile tinere;
- determinarea parametrilor optimi de stabilizare complexă cu realizarea minimumului de operațiuni tehnologice în vederea păstrării caracterului biologic major al vinurilor tinere;
- prelucrarea statistică și modelarea matematică a datelor experimentale;
- implementarea rezultatelor cercetării în condițiile de producere.

Noutatea și originalitatea științifică se relevă prin:

- determinarea și compararea performanței de sorbție a proteinelor din vinurile albe tinere de către diferite tipuri de bentonită;
- calcularea variației parametrilor termodinamici și cinetici în procesul de precipitare a sărurilor tartrice și de sorbție a proteinelor în sistem real – vin tânăr;

- determinarea raportului stoechiometric real al reacției dintre acidul tartric și metabisulfitul de potasiu, constituind valoarea de 1,305 față de 1,351 cea teoretică;
- elaborarea unui agent de sulfitare a vinurilor pe bază de metabisulfid de potasiu care păstrează stabilitatea cristalină și prezintă un nivel redus de toxicitate față de organismul uman.

În baza cercetărilor științifice realizate, pentru prima dată, a fost elaborat un procedeu de stabilizare complexă a vinurilor tinere, folosind suspensia încălzită suprasaturată în THK a agenților de cleire ca agent de cristalizare și precipitare coloidală. Eficiența acestui procedeu a fost de 2 pînă la 4 ori mai mare față de tratarea pe etape în aceleași condiții, reducerea compușilor determinanți ai instabilității coloidale s-a realizat în limitele 20 ÷ 50 %. Consumul agenților de cleire a fost de pînă la 2 ori mai mic comparativ cu tratarea la temperaturi pozitive – determinînd micșorarea cheltuielilor financiare în procesul de stabilizare complexă a vinurilor. De menționat că, aplicarea procedurii propusă determină reducerea valorii energiei de activare și creșterea semnificativă (3 ÷ 5 ori) a vitezei de precipitare a tartratului acid de potasiu față de procedeul clasic aplicat la stabilizarea vinurilor.

Problema științifică soluționată rezidă în argumentarea științifică a regimurilor de stabilizare complexă recomandate pentru vinurile tinere prin minimum de operațiuni tehnologice. Studiarea modificărilor biochimice și coloidale, calcularea variației parametrilor termodinamici și cinetici ai proceselor ce se petrec pe durata acestei stabilizări a permis elucidarea influenței factorilor fizico-chimici asupra calității și caracteristicilor specifice ale vinurilor tinere.

Semnifica teoretică și valoarea aplicativă a lucrării constă în stabilirea condițiilor optime ale procesului de adsorbție a proteinelor din vin de către bentonita activată, cercetarea influenței temperaturii, schemelor de producere și procedurilor de stabilizare asupra variației parametrilor fizico-chimici și specifici. Evidențierea factorilor determinanți ai stabilității complexe în vinurile tinere a fost posibilă prin constatarea tipului proceselor ce se petrec și argumentarea termodinamică și cinetică a regimurilor tehnologice realizate (investigații efectuate pe parcursul recoltelor vitivinicole consecutive din anii 2012 – 2015). Cercetările realizate s-au efectuat în cadrul Institutului de Chimie al AȘM, Centrului de Cercetări Oenologice a Universității Tehnice a Moldovei, Centrului Național de Verificare a Calității Produselor Alcoolice din Republica Moldova, Institutului de Microbiologie al AȘM, și în laboratorul științific al întreprinderii de profil „Oeno-Consulting” SRL din Chișinău. Realizarea obiectivelor propuse a permis elaborarea unui procedeu nou, la nivel de invenție și aplicare industrială, de stabilizare a vinurilor împotriva precipitărilor cristaline (Anexa 2). Eficiența procedurii propuse constă în formarea instantanee a germenilor de cristalizare ale sărurilor tartrice în zonele vinului

răcit, prin introducerea suspensiei încălzite suprasaturată în tartrat acid de potasiu (diminuarea bruscă a temperaturii și solubilității sărurilor tartrice din suspensia administrată). În plus, procedeul propus asigură o viteză de cristalizare mare, o durată redusă de menținere în vasele izoterme și un tratament de ansamblu al vinului mai eficient comparativ cu procedeul realizat la întreprinderile vinicole (metoda clasică).

În baza optimizării regimurilor tehnologice și aplicarea metodei suprafețelor de răspuns s-a constituit modelul matematic în formă polinomială al interdependenței temperaturii de saturație de factorii determinanți ai procesului de stabilizare complexă a vinurilor tinere.

De asemenea, a fost elaborat un agent de sulfitare a produselor vinicole, pe bază de metabisulfit de potasiu, la nivel de invenție, prin care se menține stabilitatea cristalină a acestora folosind soluția etalon de anhidridă sulfuroasă preparată print-o metodă specială (Anexa 3). Cele două scheme elaborate și recomandate pot fi implementate în condițiile reale de producere la întreprinderile vinicole (Anexa 4 și 5) fără a necesita utilaj sau aparate de o construcție specială în liniile tehnologice de producere și stabilizare a vinurilor tinere albe și roșii. Procedeul de stabilizare a vinurilor împotriva tulburărilor cristaline, ce prevede administrarea suspensiei fierbinți a agentului de cleire suprasaturat în tartrat acid de potasiu, soluționează problemele de protecție a mediului, prin re folosirea tartratului colectat la detartrarea vinurilor, după purificarea, mărunțirea și încălzirea adecvată a acestuia.

Aplicarea rezultatelor științifice s-a realizat la combinatul de vinuri „Cricova” S.A. (Anexele 4 și 5) în perioada decembrie 2014 – ianuarie 2015 pentru stabilizarea complexă a 3 loturi de vin alb tânăr de soi (7000 dal) și a 4 loturi de vin roșu tânăr de soi (10 000 dal).

Aprobarea rezultatelor s-a efectuat prin comunicarea și discutarea acestora în cadrul manifestărilor științifice, inclusiv: Conferința tehnico-științifică a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților UTM, Chișinău (2012 – 2014); Conferința internațională „Modern Technologies in the food industry”, Chișinău, UTM, (2012 și 2014); Conferința internațională a Tinerilor Cercetători, ediția a X-a, ULIM, Chișinău, 2012; Simpozionul internațional EuroAliment, Galați, (2013 și 2015); Conferința internațională a Științelor Aplicate, Bacău, România (2014 – 2016); Colocviul franco-român de Chimie Aplicată, ediția a VII-a, Montpellier, Franța, 2014; Conferința științifică internațională a doctoranzilor „Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători”, Chișinău, UnASM, 2015. De asemenea, au fost publicate articole științifice în revistele internaționale de profil: *Revue Roumaine de Chimie*, *Research and Science Today*, *Scientific Study and Research* și *Chemistry Journal of Moldova*. Rezultatele cercetărilor efectuate au fost publicate în 11 articole, 8 teze la conferințe științifice

naționale și internaționale, și 2 brevete de invenție naționale. În procesul de elaborare a studiului bibliografic, au fost acumulate informații complexe care au fost publicate într-o lucrare metodico-didactică la disciplina „Bazele analizei organoleptice” destinată studenților și masteranzilor la specialitățile „Tehnologia vinului” și „Managementul vitivinicol” (2014).

Descrierea succintă a compartimentelor tezei

Teza este expusă pe 150 pagini, include 22 tabele, 46 figuri, 11 anexe și este structurată în 4 capitole, dintre care primul reprezintă analiza bibliografică referitoare la starea actuală a problematicii cuprinse în teză, al doilea capitol – descrierea succintă a materialelor și metodelor de analiză, iar în capitolele trei și patru sînt expuse rezultatele științifice obținute și analiza acestora. Introducerea cuprinde argumentarea actualității temei, noutatea științifică, valoarea teoretică și aplicativă a rezultatelor obținute, formularea obiectivelor și problemelor de cercetare propuse spre realizare.

Capitolul 1 – „Stabilitatea complexă a sistemelor alimentare disperse – repere teoretice” prezintă o analiză amplă a publicațiilor științifice recente, care reflectă: clasificarea sistemelor alimentare după diferite criterii; procedeele de preparare și stabilizare a sistemelor alimentare; descrierea sistemului dispers al vinului; termodinamica și cinetica stabilizării fizico-chimice a vinului; analiza critică a procedeelor și regimurilor tehnologice ce asigură păstrarea caracterului fiziologic, caracteristicilor organoleptice și calității vinurilor tinere.

Capitolul 2 – „Materiale și metode de cercetare” descrie obiectele de studiu, materialele și metodele de determinare a indicilor fizico-chimici, biochimici, organoleptici, și specifici ai stabilității complexe, precum și metodologia prelucrării statistice și modelării matematice a datelor experimentale.

Capitolul 3 – „Influența tratărilor tehnologice asupra stabilității complexe a vinurilor tinere” include rezultatele investigării procesului de stabilizare coloidală și cristalină a vinurilor tinere prin prisma cineticii și termodinamicii, cu elucidarea proceselor ce se petrec și tipul acestora. Impactul diferitor operațiuni pre-fermentative, agenților de cleire și regimurilor tehnologice aplicate asupra stabilității complexe a vinurilor tinere sunt descrise în acest capitol.

Capitolul 4 – „Stabilizarea complexă a vinurilor tinere înainte de îmbuteliere” include rezultatele ce relevă efectul inhibitorilor chimici și agenților de sulfatare asupra stabilității complexe a vinurilor tinere, rezultatele modelării matematice a datelor experimentale și finalitatea practică a cercetărilor efectuate (brevete de invenție și acte de implementare).

Teza se încheie cu concluzii generale și recomandări practice.

1. STABILITATEA COMPLEXĂ A SISTEMELOR ALIMENTARE DISPERSE – REPERE TEORETICE

Produsele alimentare reprezintă un amestec de compuși chimici și organici care exercită roluri importante în procesele vitale ale omului, precum și în cele tehnologice ca materie primă. În procesul de formare sau fabricare a sistemelor alimentare particulele constitutive (nutrienții: proteinele, lipidele, zaharurile, substanțele minerale, vitaminele; aditivii și ingredientii) sunt dispersate în conglomerate cu proprietăți termodinamice diferite, reprezentând sisteme neomogene cu utilizare în diferite domenii, precum: medicină, tehnică farmaceutică, cosmetologie, industrie alimentară, agricultură, construcție, etc. [39, 40].

Studiul bibliografic realizat în acest capitol examinează clasificarea sistemelor alimentare după diferite criterii; tipurile de stabilitate; componentele determinante ale stabilității sistemelor alimentare; sistemul dispers al vinului tânăr, termodinamica și cinetica stabilizării fizico-chimice a acestuia; analiza critică a procedeelor și regimurilor tehnologice care asigură păstrarea caracterului fiziologic, parametrilor organoleptici și calității vinului tânăr.

1.1. Factorii determinanți ai stabilității sistemelor alimentare disperse

Un sistem dispers coloidal este termodinamic heterogen, obținut prin amestecarea a două sau mai multor componente nemiscibile. Componentul aflat în cantitate mai mică – *dispersoid*, iar cel în cantitate mai mare – *mediu de dispersie*. Dispersoidul este alcătuit din particule coloidale, numite „*unități cinetice*”, de dimensiuni mult mai mari față de cele ale mediului de dispersie, care reprezintă faza continuă a sistemului dispers. Între cele două faze constitutive există o suprafață de contact foarte mare care conferă sistemului coloidal anumite proprietăți specifice. Această suprafață, numită suprafață interfazică, este cu atât mai mare cu cât dimensiunile unităților cinetice sunt mai mici, iar valoarea mare a acesteia determină o instabilitate termodinamică ridicată a sistemului dispers coloidal [1]. Datorită aplicațiilor nelimitate în științele vieții și în tehnologiile industriale, studiul interdisciplinar al coloizilor și suprafețelor interfazice are o importanță deosebită.

1.1.1. Clasificarea sistemelor alimentare disperse după gradul de instabilitate

Datorită complexității, sistemele alimentare disperse nu pot fi clasificate după un criteriu unic de stabilitate, dar cu precădere după anumite proprietăți și caracteristici ale sistemului, precum: starea de agregare, tipul dispersiei, interacțiunile dintre fazele constitutive, dimensiunile particulelor din mediul de dispersie, etc. Dintre criteriile enumerate, la elucidarea stabilității sistemelor alimentare disperse lichide servește aprecierea comparativă a forțelor intermoleculare dintre dispersoid și mediul de dispersie [42, 43]. Astfel că, stabilitatea redusă a sistemelor

disperse este generată de interfața de separare cu o energie de suprafață mare și nu de dimensiunile particulelor constitutive. Conform acestui criteriu, sistemele se împart în două categorii mari: liofobe și liofile. Prezența interacțiunilor între fazele sistemului de intensitate mică sau absența acestora denotă caracterul liofob, datorat solubilității mici a componentelor constitutive, cum este cazul picăturilor de ulei în apă (emulsii) [44]. Obținerea acestui tip de sistem se realizează cu consum mare de energie, iar distrugerea sa este un proces ireversibil (o emulsie distrusă nu se poate reface decât sub acțiunea unei forțe mecanice) [45].

Sistemele disperse în care mediul de dispersie și faza dispersată interacționează puternic sunt numite liofile, ex. coloizii de asociație și cei moleculari (soluțiile de polimeri). Coloizii de asociație sunt rezultatul amestecării moleculelor amfifile cu moleculele unui solvent. Datorită polarităților diferite, moleculele amfifile se asociază în agregate numite micle de asociație în care se exercită interacțiuni puternice ce conferă sistemului o stabilitate termodinamică de durată [43, 46]. Procesul de formare a miclelor de asociație este reversibil, ex. refacerea unei soluții de săpun după distrugerea sa prin evaporare. A doua categorie de coloizi moleculari se obține prin dizolvarea compușilor macromoleculari în solvenți. Datorită afinității mari pentru mediul de dispersie, acești coloizi sunt stabili, se formează spontan, iar stabilitatea este asigurată de grosimea stratului de solvatare.

Analiză comparativă a unor proprietăți fizice și coloidale a celor două grupe de particule existe în sistemele disperse este redată în Tabelul 1.1.

Tabelul 1.1. Caracteristica comparativă a proprietăților particulelor hidrofobe și hidrofile [48].

Nr. crt.	Proprietățile particulelor	Tipul sistemelor coloidale descrise	
		Hidrofob	Hidrofil
1	Solubilitatea	neglijabilă	mare
2	Modalitatea de formare	prin dispersare în prezența agenților speciali	de la sine
3	Structura moleculară	corpuri cristaloide mici	corpuri cristaloide mari
4	Presiunea osmotică	mică	mare
5	Vîscozitatea	mică	mare
6	Coagularea la administrarea electroliților	pronunțată	slabă și uneori nulă
7	Coagularea la administrarea neelectroliților	mică doar la concentrații mari	mare (salifiere)
8	Fenomene de adsorbție la suprafața particulelor	nete	pronunțate
9	Tendința de transformare ireversibilă	mare	mică

Stabilizarea solilor liofobi se mai poate realiza cu ajutorul coloizilor de protecție, acțiunea cărora include încărcarea electrică a acestora de către ioni dipoli (Figura 1.1, a), macromolecule sau alte particule coloide (Figura 1.1, b) și agenți tensioactivi sau coloizi de asociație (Figura 1.1, c).

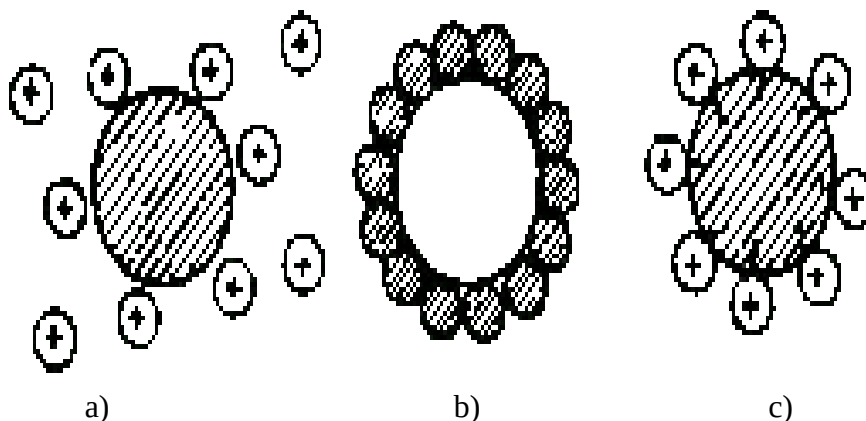


Fig. 1.1. Modalități de stabilizare a particulelor coloidale de către coloizii de protecție [47].

Proprietățile generale și specifice ale sistemelor disperse diferă de cele omogene (monofazice) prin următoarele aspecte:

- prezența unei suprafețe interfazice mari conferă sistemului o energie liberă mare, respectiv o stabilitate termodinamică minimă [49];
- forma sferică și dimensiunile mici ale unităților cinetice determină prezența unei raze de curbură foarte mică;
- încărcarea electrică a particulelor de dimensiuni coloidale generează apariția stratului dublu electric și a unui potențial electrocinetic [50];
- agitația termică a moleculelor din mediul de dispersie și prezența mișcării browniene a particulelor coloidale conferă sistemului proprietăți fluctuante, studiate prin legile fizicii statice [51];
- densitatea numerică a particulelor coloidale mai mică decât în cazul soluțiilor conferă entropie și stabilitate redusă sistemului;
- dimensiunile diferite ale sistemelor disperse constitutive determină sedimentarea acestora în caz de instabilitate [44, 47], etc.

În produsele alimentare se găsesc ambele tipuri de sisteme disperse, precum: untul, margarina, alte emulsii sunt sisteme hidrofobe, iar laptele sau alte alimente cu conținut ridicat de proteine sunt sisteme hidrofile, criteriul de clasificare constituie comportarea proteinelor asemeni

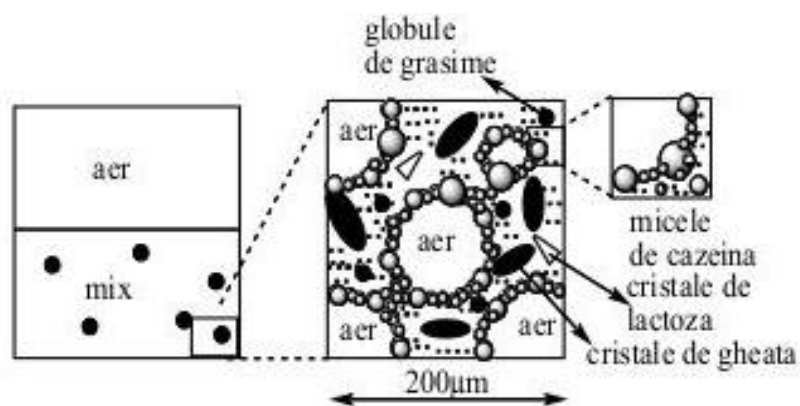


Fig. 1.2. Componentele sistemului dispers al înghețatei [52].

moleculelor amfifile și polielectrolitilor. Din această cauză, alimentele sunt sisteme heterogene, bi- sau polifazice, instabile din punct de vedere termodinamic, datorită prezenței unei mari suprafețe interfazice. Majoritatea alimentelor naturale sau preparate sunt medii disperse sau constituite din mai multe tipuri de sisteme disperse descrise în Anexa 6 (ex. înghețata descrie coexistența concomitentă a sistemele – emulsii, spume și geluri, reprezentate în Figura 1.2).

1.1.2. Caracteristica componentelor stabilității complexe în sistemele alimentare

Calitatea sistemelor și produselor alimentare necesită monitorizarea și asigurarea stabilității începând cu producerea sau recoltarea până la consumul sau utilizarea acestora, incluzând prelucrarea, procesarea materiilor prime agro-alimentare și transformarea acestora în produse alimentare finite. Deprecierea sau alterarea produselor alimentare se produce sub influența factorilor modificatori ai calității și caracteristicilor acestora (Tabelul 1.2).

Tabelul 1.2. Modificările calității și stabilității sistemelor alimentare pe durata formării, păstrării și comercializării [4].

Nr. crt.	Factori determinanți	Efecte realizate	Modificări remarcate
1	Microorganisme	Fermentare, putrefacție, mucegăire, etc.	Alterare și degradare.
2	Fizico-chimici (lumina, temperatura, umiditatea, etc.)	Înghețare, topire, evaporare, sublimare, pulverizare, fotooxidare, fotoliza, autooxidare, aglomerare, etc.	Modificarea structurii, degradarea gustului, aromei, culorii, etc. Alterări și pierderi în masă a produselor.
3	Enzime	Procese biochimice (maturare, respirație, oxidare, fermentare, etc.)	Degradarea gustului, consistenței, aspectului, culorii, etc. Modificări favorabile ale proprietăților senzoriale, structurale și tehnologice în produsele alimentare.

Stabilitatea microbiologică

Produsele și sistemele alimentare prin compoziția lor chimică reprezintă un mediu de nutriție prielnic dezvoltării microorganismelor, constituind o sursă excelentă pentru furnizarea energiei și desfășurarea activității lor metabolice. Microorganismele prezente în procesul de fabricare, păstrare și comercializare a produselor alimentare sunt de diferite tipuri, acționând pozitiv sau negativ asupra proprietăților și calității acestora [52]. Conform acestui criteriu deosebim:

- **microorganisme saprofite de cultură**, folosite pentru transformări benefice dirijate ale alimentelor; tehnologii curente în panificație, vinificație, la fabricarea brânzeturilor, etc.;
- **microorganisme saprofite de degradare** (drojdii, bacterii, mucegaiuri), realizează procese microbiologice neregulate (modificări nedorite sau de alterare a produselor alimentare);
- **microorganisme condiționat patogene**, toxinele produse la nivel alimentar sau uman provoacă îmbolnăviri grave, uneori chiar letale [54, 55].

Factorii principali interni și externi ce influențează stabilitatea microbiologică a sistemelor alimentare sunt:

1) Substanțele nutritive – conținutul de proteine, zaharuri și alte substanțe nutritive determină tipurile de microorganisme ce se pot dezvolta în/ sau pe acel aliment. Prezența vitaminelor, a aminoacizilor, etc., permite dezvoltarea unora dintre cele mai pretențioase microorganisme din punct de vedere nutrițional [40]. În general, mucegaiurile sunt cel mai puțin pretențioase din punct de vedere nutrițional, urmate de drojdii și bacterii [52].

2) Temperatura – reprezintă un factor extern care determină diversitatea și variabilitatea microorganismelor din sistemele alimentare. Funcțiile vitale ale acestora se desfășoară între anumite limite de temperatură, numite *temperaturi optime* sau *cardinale*, în domeniul cărora intensitatea proceselor fiziologice ale celulei microbiene depinde de valoarea acestora. Clasificarea microorganismelor în dependență de temperatura optimă de dezvoltare este descrisă în Tabelul 1.3 iar curbile de creștere a celor 3 grupe de microorganisme sunt redată în Figura 1.3. Reprezentările date denotă că speciile termofile au o fază de latență scurtă, o fază exponențială foarte rapidă și o fază de declin lentă. La speciile mezofile durata etapelor de dezvoltare este medie cu o deplasare de o zi față de cele termofile, pe când la cele criofile faza exponențială este mai lentă iar cea de degenerescență de durată.

Tabelul 1.3. Limitele de confort termic pentru activitatea microorganismelor, °C [56].

Nr. crt.	Grupa de microorganisme	Exemple de specii	Interval de temperaturi, °C		
			Minim	Optim	Maxim
1	Specii criofile	<i>Achromobacter</i> , <i>Flavobacterium</i> , <i>E. coli</i> , <i>Pseudomonas</i> , <i>Cladosporium</i> , <i>Sporotrichum</i> , <i>Listeria monocytogenes</i> , <i>Plesiomonas shigelloides</i> , <i>Vibrio parahaemolyticus</i> , <i>Yersinia enterocolytica</i> , <i>Aeromonas hydrophila</i> , etc.	-24 ÷ -10	15	20
2	Specii mezofile	Majoritatea microorganismelor, inclusiv cele patogene.	15	37	45
3	Specii termofile	<i>Lactobacillus</i> , <i>Propionibacterium shermanii</i> , <i>Clostridium thermosaccharolyticum</i> , <i>Bacillus stearothermophilus</i> , etc.	40 ÷ 45	50 ÷ 55	60 ÷ 80

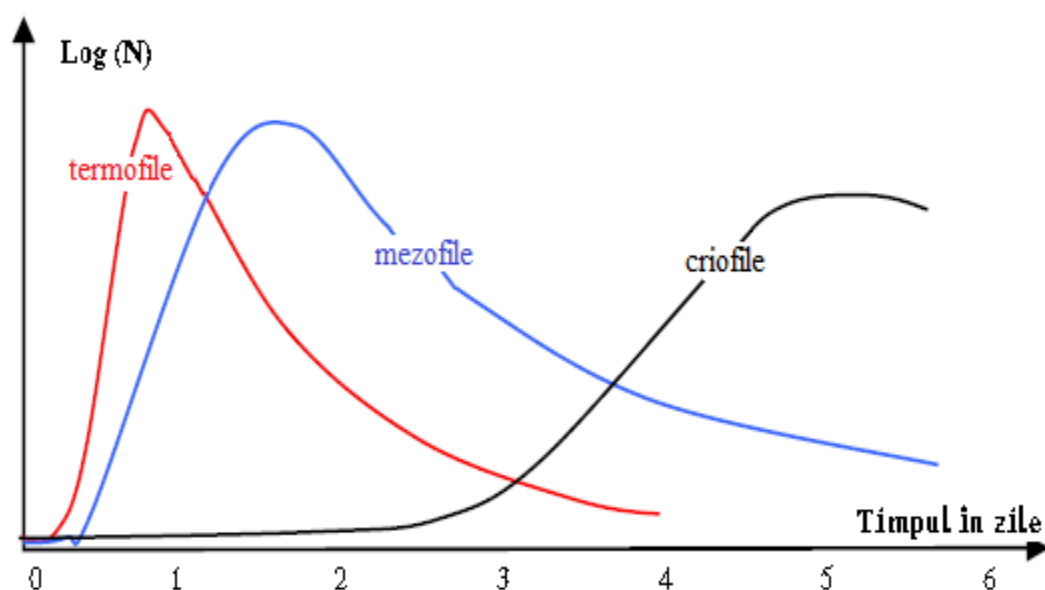


Fig. 1.3. Modificarea numărului de microorganisme din cele 3 grupe în timp [57].

Conform noțiunilor cinetice, temperatura determină creșterea vitezei reacțiilor sistemelor în care este factor determinant (anabolism și catabolism). Prin urmare, pentru microorganisme există o creștere a ratei de dezvoltare cu majorarea temperaturii conform legii Arrhenius. Dependența constantei vitezei de temperatură în sistemul alimentar inclusă în Figura 1.4 denotă că creșterea temperaturii determină majorarea ratei de denaturare a proteinei microbiologice (în deosebi a enzimelor constitutive).

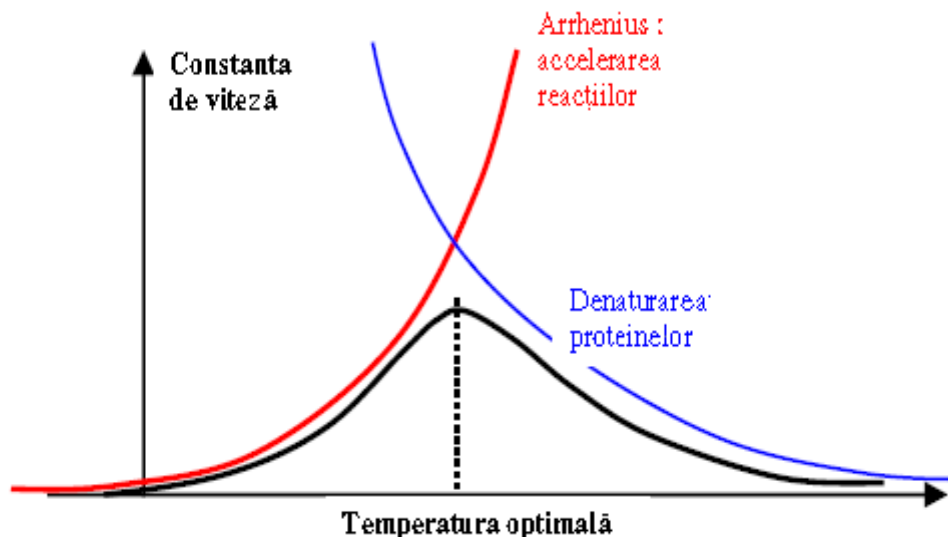


Fig. 1.4. Variația constantei de viteză din sistemul alimentar de temperatură [57].

În momentul în care moleculele proteice cu activitate metabolică sunt denaturate, germenul are rata de creștere zero iar enzimele implicate în expresia genomului său sunt inactivate – survine pieirea (fenomen ireversibil). Pentru temperaturi inferioare valorii optime de creștere, viteza reacțiilor implicate în metabolismul microbian este redusă și prin urmare, rata de dezvoltare a acestuia este redusă. De menționat că, temperaturile reduse nu produc o denaturare semnificativă a componentelor microbiene, rezultând o reluare a activităților metabolice îndată ce temperatura atinge valori apropiate celei optime de dezvoltare microbiană. Modificările ratei de creștere în funcție de temperatură corespund sumei celor două fenomene descrise.

O altă dependență a vitezei reacțiilor metabolice de temperatură poate fi descrisă prin legea lui Van't Hoff, factorul γ (exprimat prin relația:

$$\gamma = \frac{k_2}{k_1} = \frac{k_{T+10}}{k_T} \quad (1.1)$$

Notă: k_T , k_{T+10} – constanta vitezei de reacție la temperatura T și respectiv la temperatura T plus zece grade Celsius;

Coeficientul γ variază între 2 și 4 unități pentru reacțiile chimice iar pentru modificările biochimice importante din alimentele refrigerate este asemeni. Spre exemplu, valoarea medie a factorului de temperatură $\gamma = 2,5$ la scăderea temperaturii de la 30 la 10 °C amploarea modificărilor scade de 6,25 ori, ceea ce determină creșterea duratei admisibile de depozitare a produselor de circa 6 ori prin reducerea temperaturii [44]. Valorile coeficientului γ nu rămân constante pe domenii largi de temperatură, astfel că, crește considerabil la temperaturi sub punctul de congelare (în intervalul minus 18 ÷ 0 °C valoarea coeficientului γ poate atinge 16

unități în funcție de natura produsului și tipul schimbărilor calitative produse). Conform acestor considerații, operațiunile tehnologice de refrigerare și congelare a produselor alimentare sunt metode folosite pe scară largă în controlul ratei de creștere a microorganismelor. În frigider termenul de valabilitate a produselor și preparatelor alimentare este cuprinsă în intervalul 3 ÷ 5 zile, perioadă ce corespunde proliferării criofile nefavorabile a germenilor microbieni. Congelare la minus 18°C realizează stabilizarea completă a acestora iar dezvoltarea microorganismelor nu poate interveni [58] în aceste condiții.

3) Nivelul pH-ului – influențează activitatea microorganismelor, caracteristicile senzoriale, parametrii fizico-chimici, stabilitatea produselor alimentare, etc. Nivelul de dezvoltare a microorganismelor din mediul alimentar este în funcție de valoarea pH-ului, noțiune cunoscută sub denumirea de *acidofilie*. Domeniul optim al pH-ului pentru unele specii de microorganisme este redat în Figura 1.5 din care se relevă un pH al produselor alimentare cuprins între 4,5 și 9,5 unități. Condițiile de proliferare maximă a microorganismelor se realizează la pH-ul optim de creștere a speciei respective și prezența mediului de nutriție [59]. De menționat că, valoarea pH-ului în unele alimente nu este o valoare fixată ci variază în anumite limite pe durata procesului tehnologic, precum: lapte de vacă 6,5 ÷ 6,8; unt 6,1 ÷ 6,4; cașcaval 4,5 ÷ 5,9; bulion de carne 5,5 ÷ 6,5; vin 2,8 ÷ 3,6; etc. [60]. Această variație a pH-ului se realizează sub influența proceselor enzimatice și biologice care au loc în aceste produse (conversia glicogenului în acid lactic la produsele din carne pe durata *rigoris mortis*, nivel diferit de maturitate a legumelor și fructelor) [61]. Pentru speciile de drojdii și mucegaiuri mediile mai acide sunt optime dezvoltării, chiar valori ale pH-ului de 1,7 ÷ 3 unități.

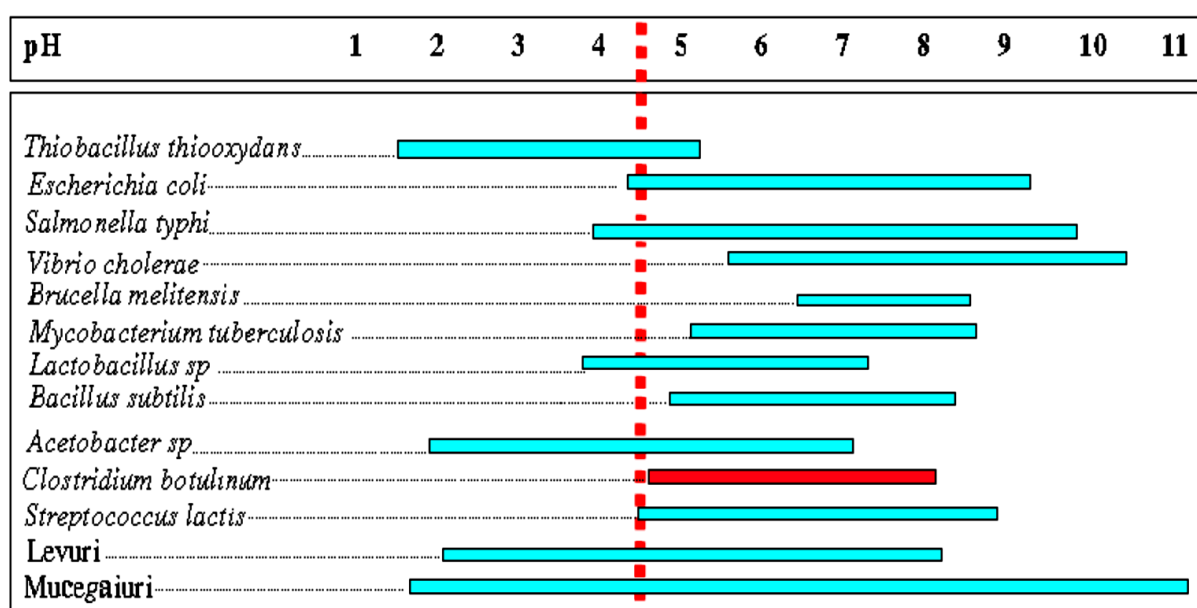


Fig. 1.5. Valoarea intervalului acidofil pentru microorganisme [57].

4) Activitatea apei (a_w) – definită din punct de vedere microbiologic (Leistner și Rodel, 1975) cantitatea de apă disponibilă pentru creșterea microorganismelor (exceptând conținutul de apă legată de sărurile solubile în apă, proteine și glucide). Acest parametru influențează multiplicarea și activitatea metabolică (inclusiv producerea de toxine) a microorganismelor, supraviețuirea și rezistența lor la diverși factori de stres ai mediului [62, 63]. Activitatea apei reprezintă raportul presiunii parțiale a vaporilor de apă din soluția polidispersă conținută în substrat (p_{produs}) și presiunea parțială a vaporilor apei pure ($p_{\text{apă}}$) [64]. Drojdiile și mucegaiurile sunt cele mai întâlnite în procesul de degradare a produselor cu conținut mediu de apă (a_w între $0,60 \div 0,90$) iar pentru valori inferioare $0,6$ unități multiplicarea este frînată [57]. Evoluția microbiotei totale este cu atât mai variată cu cât valoarea a_w se apropie de unitate, iar în intervalul $0,85 \div 0,95$ dezvoltarea acestora este exponențială. Dezvoltarea optimă a microorganismelor pe genuri anatomice se realizează în intervalele: $0,95 \div 0,99$ pentru bacterii; $0,92 \div 0,95$ diverse specii patogene; $0,8 \div 0,95$ mucegaiuri; $0,88 \div 0,95$ drojdii și $0,66 \div 0,86$ specii osmofile [3]. Reducerea valorică a parametrului a_w se realizează prin metode fizice (uscarea, congelare, afumare) și prin administrarea de substanțe cu efect conservator (sare, zahăr, etc.).

5) Potențialul REDOX – determină activitatea microorganismelor în dependentă de modul de respirație a acestora: strict aerobe (mucegaiuri, drojdii, *Pseudomonas*, etc.), anaerobe (*Clostridium*, etc.), aero-anaerobe (*Lactobacillus microaerofili*, etc.) și micro-aerofile. Administrarea unor compuși cu efect reducător (acidul ascorbic, cisteina sau glucoza) determină reducerea potențialului REDOX. Valoarea potențialului în alimente se încadrează în limitele: sucuri din plante $300 \div 400$ mV; brânzeturi – $20 \div -200$ mV; carne sacrificată 250 mV, bucăți segmentate – 200 mV, după 30 de ore – 150 mV; must din struguri $325 \div 350$ mV, vin $50 \div 450$ mV, vin alb sec $300 \div 350$ mV, vin special de tip oxidat $400 \div 450$ mV, etc. [12, 61].

6) Umiditatea relativă a zonei de depozitare – afectează atât alimentele (echilibru dinamic al activității apei) cât și dezvoltarea microorganismelor pe suprafața acestora. Pe durata păstrării unui produs alimentar cu activitatea apei de $0,6$ unități este esențial ca condițiile de umiditate relativă a atmosferei înconjurătoare să nu conducă la creșterea activității apei la suprafața acestuia pînă la valori compatibile dezvoltării microbiene [66].

7) Prezența și concentrația de gaze – conceptul de atmosferă controlată a alimentelor permite conservarea optimă a fructelor, legumelor și produselor alimentare prin încetinirea dezvoltării unor microorganisme, în special a fungilor (creșterea conținutului de dioxid de carbon pînă la 10% și reducerea conținutului de oxigen la minim) [67].

8) Administrarea de produse antimicrobiene la fabricarea produselor alimentare (etanol, acizi organici: lactic, acetic, citric, tartric, malic, etc.) [3].

9) Lumina – factor extern ce influențează preponderent activitatea microorganismelor. Efectul radiațiilor din spectrul electromagnetic asupra florei microbiene este: radiații portocalii și galbene sunt indiferente, cele verzi sunt stimulatoare iar cele ultraviolete (UV) sunt distrugătoare (decontaminarea amplă cu ajutorul lămpilor UV) [56]. Dintre alți factori externi enumerăm: electricitatea, presiunea osmotică, tensiunea superficială, radiațiile ionizante, etc.

În vederea asigurării calității și siguranței produselor alimentare se realizează o serie de măsuri care instituie un control permanent asupra dezvoltării microorganismelor, precum:

- ✓ prelucrare termică și eliminarea aerului (condiționarea în procesul de conservare) [3];
- ✓ modificarea umidității produsului (deshidratare);
- ✓ filtrarea sterilă [69];
- ✓ tratarea cu radiații deschise UV-C și câmpul electric pulsant [70];
- ✓ reducerea temperaturii (refrigerare și congelare) [3];
- ✓ transformarea alimentului în produs impropriu dezvoltării microbiene (sărare, afumare, murare, marinarea, siropare, etc.) [71];
- ✓ administrarea de substanțe chimice cu acțiune antiseptică (acid sulfuros, benzoat de sodiu, acid sorbic, sorbat de potasiu, propionat de potasiu/sodiu/calciu, acid ascorbic, etc.) [68].

Stabilitatea fizico-chimică

Calitatea unui produs alimentar este influențată atât de factorii modificatori externi sau intrinseci cât și de o serie de alți factori care țin de contaminarea inițială sau pe durata traseului tehnologic, de acțiunea unor substanțe adăugate necontrolat (aditivi alimentari, adjuvanți tehnologici), pătrunderea accidentală a unor substanțe periculoase pentru sănătatea umană. Stabilitatea fizică a sistemelor alimentare disperse este limitată în timp iar modificarea mărimii particulelor, numărului acestora și degradarea biochimică a componentelor constitutive conduc la apariția fenomenelor de nestabilitate, astfel că, starea inițială a sistemului se schimbă. Examinarea stabilității fizice include măsurarea proprietăților specifice alimentelor: masa, densitatea, higroscopicitatea, proprietățile optice, culoarea, volumul, temperatura, lungimea, textura, rezistența la tracțiune, conținutul de substanțe uscate, etc. [65]. Stabilitatea chimică a sistemelor alimentare este determinată de: conținutul proteinelor, glucidelor, lipidelor, vitaminelor, mineralelor, enzimelor, acizilor organici și minerali, etc. [4]. Descrierea celor mai importanți factori ce produc modificări ale sistemelor alimentare este redată în continuare.

Scăderea **temperaturii** sub valoarea optimă determină modificări negative ale calității mărfurilor alimentare, precum: înghețarea și dilatarea, precipitarea, modificarea solubilității și vâscozității mediilor de dispersie constitutive, etc. Apa prin înghețare își modifică volumul cu

9,1 % la variații radicale ale temperaturii, determinînd creșterea presiunii în recipiente și ambalaje (estimată la 2100 kg/cm³ pentru temperatura de minus 22 °C) generînd bombajul fizic al acestora (proces reversibil) [72]. Temperatura scăzută provoacă dezemulsionarea emulsiilor de tipul apă în ulei și ulei în apă, iar în cazul băuturilor alcoolice tari reduce stabilitatea acestora (coloranții și excesul sărurilor tartrice se separa din soluțiile alcoolice) [73]. Contrar, creșterea temperaturii peste limita stabilită condiționează modificări fizice importante, ca: dilatarea, creșterea presiunii vaporilor în recipiente sau topirea unor componente ai produsului (pericolul exploziei recipientelor cu băuturi alcoolice tari datorită coeficientului de dilatare termică a alcoolului etilic, care este de 8,46 ori mai mare decît cel al apei; emulsiile se separă ușor în fazele constitutive la temperaturi de peste 25 °C; *transpirația* grăsimilor în mezeluri și topirea untului, ciocolatei, etc.) [74]. Generalizînd, creșterea temperaturii în progresie geometrică produce o reducere a componentilor biologic activi în progresie geometrică, intensificîndu-se pierderile de vitamine, de acizi grași nesaturați și de aminoacizi esențiali de pînă la 89 % în cazul pasteurizării laptelui [69, 75].

Modificările fizice datorate **umidității relative** a aerului din mediul înconjurător sunt importante și multiple. Valoarea de referință pentru umiditatea relativă a aerului la păstrarea alimentelor este de 65 %, creșterea valorică a acesteia produce aglomerarea sub formă de bulgări a alimentelor higroscopice pe cînd diminuarea sub această limita determină evaporarea apei din alimente, avînd consecințe negative asupra calității acestora [67].

Sub acțiunea **luminii** (radiațiile absorbite de unele substanțe din compoziție) pot apărea degradări ale gustului, aromei, culorii, reducerea valorii nutritive și distrugerea unor constituenți valoroși (proteine, vitamine, grăsimi, etc.) ai produsului. De exemplu, degradarea complexului proteic în lapte conduce la coagularea parțială a proteinelor, însoțită de apariția gustului „*de lumină*” iar la bere ca urmare a oxidării fotochimice se favorizează tulburarea acesteia [76]. Substanțele grase sunt afectate în mare măsură de acțiunea luminii, ce catalizează procesele de rîncezire oxidativă (foto-oxidarea lipidelor din lapte și din unt cu apariția gustului de seu sau a gustului de pește după 48 de ore de expunere la lumină) [77, 78]. Acțiunea luminii asupra sucurilor din fructe este diferită, în funcție de prezența sau absența oxigenului poate provoca reducerea nuanțelor roșii sau oranj și intensificarea celor brune. Vinul expus la lumină se depreciază senzorial, în cazul sulfitării excesive se formează hidrogenul sulfuros [48].

Prezența oxigenului determină oxidarea pigmentilor existenți în produsele alimentare, datorită sensibilității față de oxigen. Primele semne includ schimbarea nuanței culorii, degradarea gustului și reducerea valorii nutritive. Intensitatea procesului de oxidare a vitaminelor este influențat de fluxul de lumină, valoarea pH-ului și temperatura produselor (ponderea

oxidării acidului ascorbic crește proporțional cu majorarea temperaturii iar la pH-ul 4,5 procesul are loc de două ori mai rapid decât la pH-ul de 3 unități) [68].

Pentru menținerea integrității fizico-chimice a produselor alimentare, se recurge la utilizarea ambalajelor cu proprietăți-barieră față de vaporii de apă, oxigen, lumină, etc. mărindu-se conservabilitatea produselor alimentare în timp. Metoda cea mai eficientă de protecție constituie folosirea unor materiale de ambalaj pe bază de recipiente din sticlă de culoare verde, ambalaje din hârtie și carton de culoare închisă pe partea interioară și albă pe partea exterioară, hârtie metalizată în vid, etc.

Stabilitatea biochimică

Actualmente majoritatea ramurilor biotehnologice utilizează echipamente enzimatică naturale sau extrase și purificate din diferite materii prime pentru majorarea stabilității sau calității biochimice a produselor alimentare. Enzimele, ca definiție, constituie substanțe organice secretate de celula vie și care îndeplinesc rolul de biocatalizator (asigură randament mare, inițiază și măresc viteza de desfășurare a reacțiilor chimice intra sau extra-celulare de mii/milioane ori). Viteza de reacție a enzimelor este funcție de gradul său și al compusului chimic asupra căruia acționează de hidratare, beneficiind de o energie de activare foarte mică. Enzimele fiind de natură proteică, eficiența reacțiilor catalizate de acestea este influențată de factori precum: temperatura, valoarea pH-ului, gradul său și cel al substratului reactant de hidratare, prezența activatorilor sau inhibitorilor în mediu de reacție, etc.

Temperatura este factorul determinant al acțiunii enzimelor, descriind un maxim în intervalul de temperaturi $20 \div 40$ °C urmat de o descendență majoră a activității la temperaturi de peste 60 °C datorită procesului de denaturare termică a proteinelor (asemeni descrierii din Figura 1.4. Până la temperatura optimă de acțiune a enzimei activitatea sa se mărește de 2 ori pentru fiecare 10 °C la creșterea temperaturii, iar în procesul de respirație enzimatică accelerarea este de 5 ori în aceleași condiții. Procesul de autoliză celulară (descompunerea celulelor sub acțiunea enzimei proteazice în mediu slab alcalin sau slab acid cu formarea albumozelor, polipeptidelor și aminoacizilor) se desfășoară optim la temperatura de 40 °C și la temperaturi mai mici de această valoare [64].

Nivelul pH-ului (aciditatea activă) condiționează acțiunea enzimelor prin influența ionilor de hidrogen asupra gradului de ionizare a enzimei și a substratului. Unele enzime au activitate maximă în forma nedisociată iar altele în forma disociată. Valoarea optimă a pH-ului specifică pentru acțiunea unor enzime din sistemele alimentare sunt: pepsina din stomac $1,4 \div 1,6$; amilaza din malț $4,7 \div 5,2$; zaharaza $4,0 \div 5,5$; lipaza din stomac $4 \div 5$, etc. Valoarea pH-ului optim de

acțiune a enzimelor este influențat de temperatură, conținutul ionilor din mediu, natura și concentrația substratului, originea enzimei, factorii biologici, etc. [72, 79]. De menționat că, majoritatea enzimelor vegetale acționează la un pH optim între valorile 5,3 ÷ 7,6 iar în afara acestei limite enzimele sunt inactive.

Activitatea apei (a_w) influențează direct viteza reacțiilor enzimatice din sistemele biotice. Reacțiile enzimatice se declanșează spontan și decurg cu viteză mare la valori maxime ale activității apei, în timp ce aceleași reacții sunt încetinite sau imposibile la valori mici ale activității apei (la a_w în limitele 0,6 ÷ 0,7 apare înbrunarea produselor datorită reacțiilor melanoidice, la valori medii ale a_w se exercită un efect de protecție a lipidelor împotriva oxidării, la valori de 0,1 ale a_w fenomenele oxidative a țesuturilor vegetale și animale sunt stimulate puternic). Creșterea umidității cu 2 ÷ 3 % în atmosfera de păstrare a alimentelor provoacă majorarea respirației de pînă la 75 ori față de nivelul inițial al procesului. Influența a_w asupra proceselor biochimice și microbiologice din sistemele alimentare este complexă și specifică fiecărui proces în parte (dependențe incluse în Figura 1.6).

Pe durata procesului de oxidare a lipidelor în dependență de activitatea apei se disting 3 etape în care inițial apa exercită un efect antioxidant realizat prin legăturile de hidrogen dintre moleculele de apă și cele de hidroperoxid constitutiv. În cea de-a doua fază, cu valori intermediare ale a_w viteza reacției de oxidare crește datorită susceptibilității unor compuși de a reacționa, iar metalele difuzează mai ușor spre siturile catalitice.

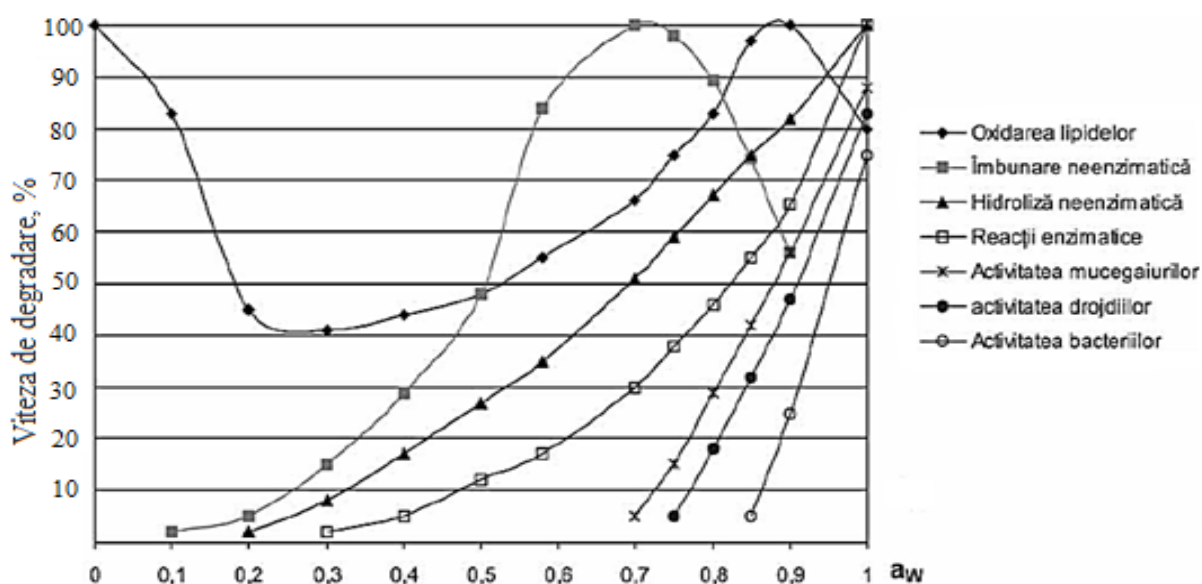


Fig. 1.6. Viteza proceselor degradative din alimente în funcție de activitatea apei [63].

La ce-a de a treia (valori de $0,7 \div 1$ ale a_w) se produc două efecte antagonice: diluția urmelor de metale ce catalizează reacția generînd scăderea vitezei de reacție și diminuarea viscozității mediului. Activitatea apei influențează, de asemenea, și unele procese hidrolitice neenzimatic precum transformarea clorofilei în feofitină, hidroliza protopectinei și demetilarea pectinei [64].

Prezența inhibitorilor în mediu de reacție al enzimelor realizează inactivarea acțiunii acestora prin blocarea sitului activ al enzimei la: administrarea substanțelor – acid malo-lactic, ornitina, lizina, anilină, acid cianhidric, alcaloizi, etc. [72]; conservarea în atmosferă inertă (CO_2 , N_2 , CO , etc.), etc. [3]; tratarea la temperaturi ridicate (pasteorizarea, sterilizarea), etc.

Generalizînd, produsele alimentare, din punct de vedere compozițional, reprezintă sisteme polidisperse în care apa constituie mediul de dispersie iar temperatura determină o influență majoră asupra stabilității acestora. În vederea eficiențizării proceselor tehnologice din Industria Alimentară sunt folosite diverse sisteme enzimatic, din care cităm: coagularea laptelui la administrarea cheagului, obținerea brînzeturilor cu pepsina [69], maturarea rapidă a cărnii cu enzime proteolitice [61], limpezirea, extracția compușilor coloranți și aromelor varietale cu ajutorul enzimelor pectolitice și glucozidazice în industria vinicolă. [48].

1.2. Termodinamica și cinetica stabilizării fizico-chimice a sistemelor alimentare disperse

Într-un sistem dinamic în care există substanțe cu masă moleculară și stare de agregare diferite, se produc o serie de fenomene la interfața dintre particule și solvent, datorită stării energetice variată a suprafețelor limitrofe și cu o rezervă de energie liberă (gradul de dispersie nu poate rămîne stabil la infinit) [1]. Drept rezultat, sistemele astfel formate sunt termodinamic nestabile față de masa mediului de dispersie și nu sunt labile din punct de vedere cinetic. Valoarea acestei energii interfazice poate fi calculată prin expresia:

$$G_{1,2} = \sigma_{1,2} \cdot S_{1,2} \quad (1.2)$$

Notă: σ – tensiunea superficială iar S – aria interfaței dintre cele două suprafețe.

Reducerea acestei energii libere produce stabilizarea coloizilor din sistem, proces ce se poate realiza prin diminuarea tensiunii superficiale (σ) și/sau a ariei interfazice (S). Într-un sistem dispers dimensiunea particulelor fazei dispersate este atît de mică încît forțele gravitaționale sunt neglijabile și interacțiunile dintre acestea sunt determinate de forțe de atracție și de respingere care acționează la distanță mică (forțe Van der Waals, forțe electrostatice, forțe sterice, forțe electrosterice). Stabilitatea acestor sisteme disperse este determinată de valoarea acestor forțe de interacțiune [80].

1.2.1. Stabilizarea prin administrarea substanțelor ce reduc tensiunea superficială din sistem

Unul din fenomenele fizice prin care se poate realiza diminuarea tensiunii superficiale este adsorbția unor substanțe la interfața celor două faze ale sistemului dispers. Substanțele adsorbite, în funcție de natura lor, pot determina diminuarea (STA), majorarea (STI) sau ne modificarea (SNA) valorii tensiunii superficiale (σ) [47]. Relația dintre adsorbția specifică și activitatea suprafeței de separare este exprimată prin izoterma Gibbs, sub forma:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (1.3)$$

Notă: Γ – adsorbția specifică din sistem; C – concentrația de echilibru; R – constanta universală a gazului ideal; T – temperatura absolută la care decurge procesul; $d\sigma/dC$ – gradientul de variație a tensiunii superficiale de concentrație.

Reprezentarea schematică a proceselor descrise anterior este redată în Figura 1.7, conform căreia la administrarea STA (alcooli, acizi alifatici, esteri, proteine) adsorbția este pozitivă ($\Gamma > 0$) și negativă pentru STI ($\Gamma < 0$, acizi anorganici, baze, săruri, aminoacizi, glicerol, etc.).

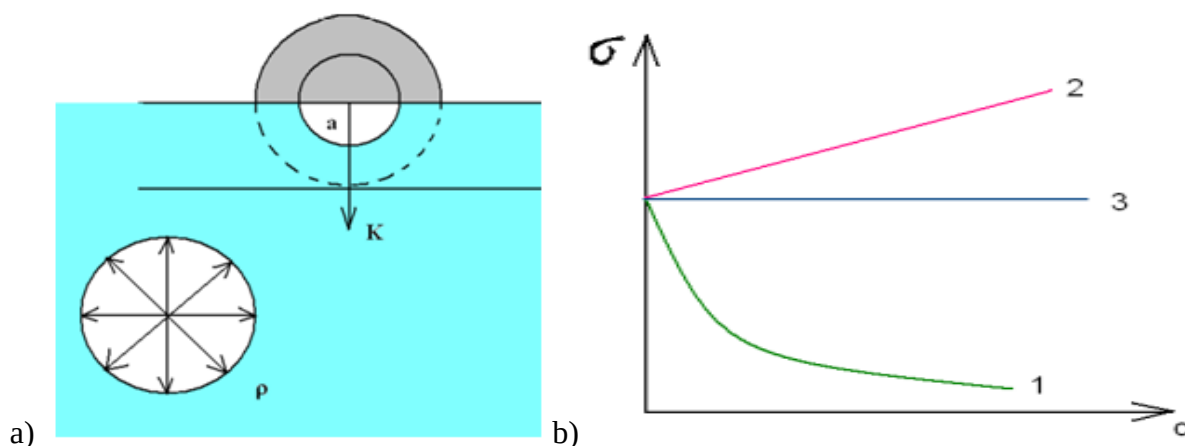


Fig. 1.7. Descrierea proceselor ce decurg în sistem dispers: a) reprezentarea tensiunii superficiale și b) variația tensiunii superficiale (σ) de concentrația substanțelor adsorbite la interfața fazelor constitutive ale sistemului (1 – STA, 2 – STI și 3 – SNA).

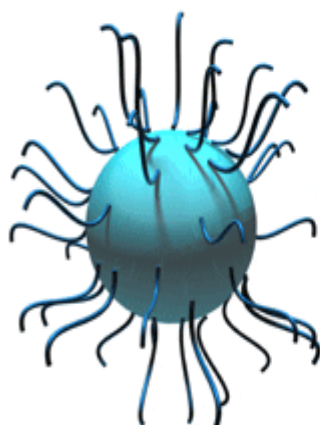
Referitor la al doilea parametru de stabilitate a sistemului dispers – aria interfazică (S), reducerea valorică a acesteia se poate realiza prin două procedee: recristalizarea sistemului (particulele mici se dizolvă, iar particulele mari cresc pe seama celor dinții) și coagularea particulelor coloidale cu formarea agregatelor mai mari [46]. Particulele coloidale se atrag una pe alta la distanțe mari datorită forțelor de lungă distanță care tind să le condenseze într-un singur agregat. Energia de atracție între doi atomi diferiți, individuali și din diferite particule coloidale, variază cu distanța dintre ei sub forma unei dependențe proporționale cu $1/R^6$. Suma tuturor acestor interacțiuni descrește cu aproximativ $1/R^2$, fiind dependentă de forma particulelor

și de apropierea acestora [80]. Procesul real ce se produce este reducerea ariei interfeței, prin agregarea spontană a particulelor mici în mai mari și creșterea ulterioară prin coagularea sau aglomerarea acestora, cu sedimentare ulterioară. Acest proces poate fi controlat prin administrarea de substanțe stabilizatoare, ce modifică condițiile de formare, stabilitatea și starea de echilibru a componentelor constitutive ale sistemelor disperse. Utilizarea stabilizatorilor (propilenglicol-alginat, xantan, guma arabică, ionii ai unor metale, alcooli, acizi organici, etc.) [3, 49] în industria alimentară permit reglarea unor proprietăți ale sistemelor disperse din materiile prime alimentare, semifabricatele, produsele finite (îmbunătățirea calității produselor de panificație, reducerea vîscozității pastelor făinoase, etc.) [46].

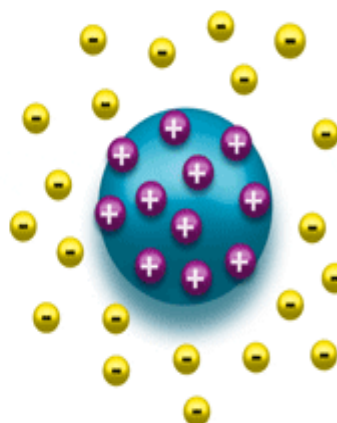
1.2.2. Stabilizarea prin administrarea inhibitorilor chimici și biologici

În sistemul dispers complexitate compozițională este mare, astfel că, pot exista componenți care se opun forțelor de dispersie la distanță lungă, precum cei cu rol de protector al suprafeței particulei coloidale sau agregatului existent în sistem. Prin fixarea pe suprafața particulelor (acțiune protectoare a peliculelor superficiale) inhibitorii nu permit coagularea sau aglomerarea particulelor iar în momentul ciocnirii acestora șocul este elastic. Procesul de stabilizare a particulelor disperse este dependent de tipul interacțiunii acestora cu mediul sistemului dispers - liofob și liofil [39]. Stabilizarea sistemelor alimentare are drept scop stoparea sau reducerea intensității schimbărilor fizice pe perioada de valabilitate a acestora, intensitatea schimbărilor fizice să fie redusă, astfel ca, termodinamic aceste sisteme să fie stabile.

Procesul de stabilizare a particulelor hidrofoabe în soluții se realizează prin menținerea sarcinii (respingere electrostatică) și adsorbția substanțelor tensio-active sau polimerilor puternic dispersați pe suprafața acestora (efect steric), proces descris în Figurile 1.1 și 1.8. Din punct de vedere termodinamic acțiunea sterică se explică prin reducerea entalpiei libere de suprafață la adsorbția unui strat liofil pe particula hidrofobă conferindu-i proprietăți liofile. Pentru destabilizarea particulelor liofile (compuși organici cu masă moleculară mare și grad de polimerizare mare) este necesar de înlăturat efectul protector al factorilor electrostatici și de hidratare asupra particulelor respective. Adsorbția solventului nu se realizează la suprafața de contact ca în cazul particulelor hidrofoabe dar prin hidratarea radicalilor externi labili (OH^- , NH^- , COO^-) ai particulei [47]. Îndepărtarea stratului hidratant se realizează prin administrarea în soluție a unor substanțe ce ușor se hidratează (alcool, acetonă, etc.), modificarea bruscă a temperaturii, administrarea de tanin, etc. Efectul destabilizant al alcoolului constă în preluarea apei din mediul de dispersie și din cel de hidratare a particulelor coloidale hidrofile, iar cel al taninurilor prin adsorbția proteinele cu formarea complexului proteine-tanin hidrofob.



a) Stabilizarea sterică



b) Stabilizarea electrostatică

Fig. 1.8. Prezentarea generală a modalităților de stabilizare a coloizilor [11, 81].

După îndepărtarea stratului hidratant al particulei se introduc agenți de anihilare ori micșorare a sarcinilor contrare a stratului dublu electric (ajustarea pH-ului la valoarea punctului izoelectric al substanței constitutive, administrarea unui electrolit sau a unui alt coloid de semn opus asemeni bentonitei, gelului de siliciu, caolinul, hidroxizilor metalici, etc.) ce conduc la distrugerea sistemul prin deshidratarea și neutralizare cu precipitare ulterioară a particulelor din soluție [48].

1.3. Stabilitatea complexă a vinurilor tinere

În condițiile actuale de criză economică, precum și modificarea preferințelor consumatorilor de vin, tehnologiile de producere a vinurilor tinere sunt orientate spre păstrarea specificității soiului, crearea stabilității de garanție și raportul preț/calitate corespunzător. O adevărată provocare în industria vinicolă este aceea de a plasa pe piață un vin stabilizat ce poate fi păstrat de cumpărător o perioadă determinată de timp. Acest lucru este condiționat de evoluția continuă a vinului care prin constituția sa este un organism viu și un mediu foarte complex. Stabilitatea de durată reprezintă un parametrul de calitate a vinurilor îmbuteliate sau păstrate în vederea maturării și învechirii acestora.

1.3.1. Sistemul dispers al vinului tînăr

Din punct de vedere chimic, vinul este o soluție hidroalcoolică polidispersă, în care se găsesc dizolvate sau în stare coloidală substanțele organice și minerale. Unitățile cinetice sconstitutive ale sistemului dispers sunt monomoleculare sau polimoleculare unite prin forțe fizice [1, 12]. Componentele din vin (apă, alcool, acizi, substanțe minerale și organice, etc.) manifestă proprietăți termodinamice asemeni unei soluții reale (proprietăți dependente de natura componentilor, de interacțiunile dintre solvent și particule și foarte mult de intensitatea acestor

interacțiuni) [46]. Macromoleculele (proteine, polifenoli, polioze, pectine, ioni, etc.) din compoziția vinului au dimensiuni cuprinse între $3 \div 300 \mu\text{m}$, existând sub formă de micle coloidale (1 nm) sau macromoleculare (10 μm) care determină tulburarea sa la conținuturi excesive [48]. Caracteristicile senzoriale ale vinului sunt definite de compoziția chimică, limpiditatea și stabilitatea sa, caracteristici ce sunt dependente de conținutul coloizilor. Descrierea detaliată a proprietăților și stabilității acestor particule este redată în Tabelul 1.4.

Conform compoziției elementare a vinului ponderea de $75 \div 90 \%$ îi revine apei biologice și doar $25 \div 10 \%$ sărurilor minerale, compușilor organici și altele. În dependență de capacitatea de interacțiune a particulelor componente din vin cu mediul de dispersie (apa) deosebim substanțe cu grupe hidrofile ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, etc.), hidrofobe (radicalii hidrocarburilor $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n$, C_6H_5 , etc.) și amfifile (grupele hidrofile și hidrofobe a aminoacizilor, proteinelor, acizilor nucleici, etc.) [41]. Corelația existentă între compușii vinului și stabilitatea sa este explicată prin tendința moleculelor de apă de a *hidrata* substanțele constitutive prin formarea legăturilor polare cu grupele funcționale ale acestor substanțe (cele hidroxilice ale alcoolilor și zaharurilor; cele carbonilice ale aldehydelor și cetonelor, etc.). Gruparea componentelor vinului în dependență de proprietățile de hidratare și sarcina particulei coloidale formate este descrisă în Tabelul 1.5. Relevant este, că proteinele contribuie la formarea tulburărilor în vinurile albe, la formarea și stabilizarea spumei vinurilor efervescente; polizaharidele favorizează colmatarea mediilor filtrante, precum membranele utilizate la micro- și ultrafiltrare. Coloizii hidrofobi, fiind încărcăți electric permit distrugerea stărilor sale coloidale prin precipitare la administrarea cationilor polivalenți sau agenților de cleire la pH-ul acid al vinului.

Tabelul 1.5. Clasificarea componentelor constitutive ale vinului în dependență de proprietățile de hidratare și sarcina particulei formate [48].

Nr. crt.	Proprietatea de umectare	Caracterul electrochimic al particulelor		
		electropozitivă	electronegativă	neutră
1	Hidrofobă	Celuloză, hidroxid de fier, melanoide, etc.	Substanțe fenolice condensate, fosfat feric, complex tanine-proteine, proteine denaturate, ferocianură, sulfură cuproasă, gel de siliciu, caolin, bentonită, etc.	-
2	Hidrofilă	Proteine naturale: gelatină, albumină, cazeină, clei de pește (ichtiocol), etc.	Pectine, glucani.	Gumă arabică

Tabelul 1.4. Caracteristicile generale ale sistemelor disperse existente în vin [48].

Nr. crt.	Parametri caracteristici ai sistemului	Tipul sistemelor disperse		
		Dispersii ionice și moleculare (soluții)	Dispersii coloidale (soluții coloidale)	Dispersii microscopice și grosiere (suspensii)
1	Diametrul particulelor, m	$10^{-10} \div 10^{-9}$	$10^{-9} \div 10^{-7}$	$10^{-7} \div 10^{-3}$
2	Proprietățile particulelor	Particule ne reținute de filtru sau ultrafiltru, ne vizibile la ultramicroscop, nu sedimentează și difuzează ușor în dispergent.	Particule reținute de ultrafiltru, vizibile la ultramicroscop, se sedimentează foarte încet și difuzează greu în dispergent.	Particule reținute de filtru, vizibile la microscop, se sedimentează repede și nu difuzează în dispergent.
3	Caracteristica stării de dispersie	Repartiție uniformă, constituie o fază – soluții gazoase, lichide și solide.	Sistem cu dispersie eterogenă de agregare și proprietăți diferite.	Sistem cu dispersie eterogenă de agregare..
4	Exemple de componente ale fazei disperse	Etanol, glicerol, glucoză, fructoză, acizi organici, esteri, aldehide, compuși fenolici, aminoacizi, cationi, substanțe aromatice, etc.	Poliozide, substanțe proteice și pectice, gume, compuși fenolici condensați, mucilagii, etc.	Levuri, bacterii, fragmente mărunte din struguri, particule de pământ, cristale de tartrat acid de potasiu, tartrat de calciu, fosfat feric, etc.
5	Stabilitatea fazei disperse	Fază cu stabilitate mare.	Fază cu stabilitate limitată.	Fază cu instabilitate mare.
6	Proprietăți optice (efectul Tyndall)	Limpiditate și strălucire.	Manifestă opalescență și tulburare la conținuturi excesive.	Manifestă tulburare.

Operațiunile tehnologice ce asigură stabilitatea vinului au la bază fenomene coloidale, de adsorbție și floclare, precum și interacțiunea coloizilor adăugați cu cei existenți în vin (tratarea cu agent frigorific; administrarea substanțelor de cleire, inhibitorilor chimici și organici, etc.).

1.3.2. Factorii determinanți ai stabilității complexe în vinuri și originea acestora

Geneza gustului și buchetului în vin se realizează prin procese oxido-reducătoare (inițiate de oxigenul dizolvat) care decurg foarte lent – maturarea și stabilizarea naturală poate dura de la 3 la 15 ani. Produsul rezultat este un vin limpede, transparent, cu culoare bine definită, specifică tipului și sortimentului. Din gama produselor vinicole, vinurile tinere fac parte din categoria celor de consum curent (Anexa 7). Tehnologic aceste vinuri sunt cel mai dificil de stabilizat, fiind necesar accelerarea proceselor biologice și chimice într-un termen scurt de timp de câteva luni de la producerea acestora [217].

Stabilitatea, ca termen oenologic, descrie starea de echilibru compozițional în care vinul își păstrează limpiditatea, parametrii fizico-chimici, însușirile organoleptice specifice tipului, sortimentului și vârstei sub acțiunea diferitor factori fizici, chimici și microbiologici [14, 48].

Literatura de specialitate descrie diferite tipuri și forme ale stabilității complexe în dependență de criteriile de clasificare selectate [14, 22]. Clasificarea stabilității vinului în funcție de factorii generatori este prezentată în Figura 1.9 din care se rezumă 3 grupe de stabilitate.

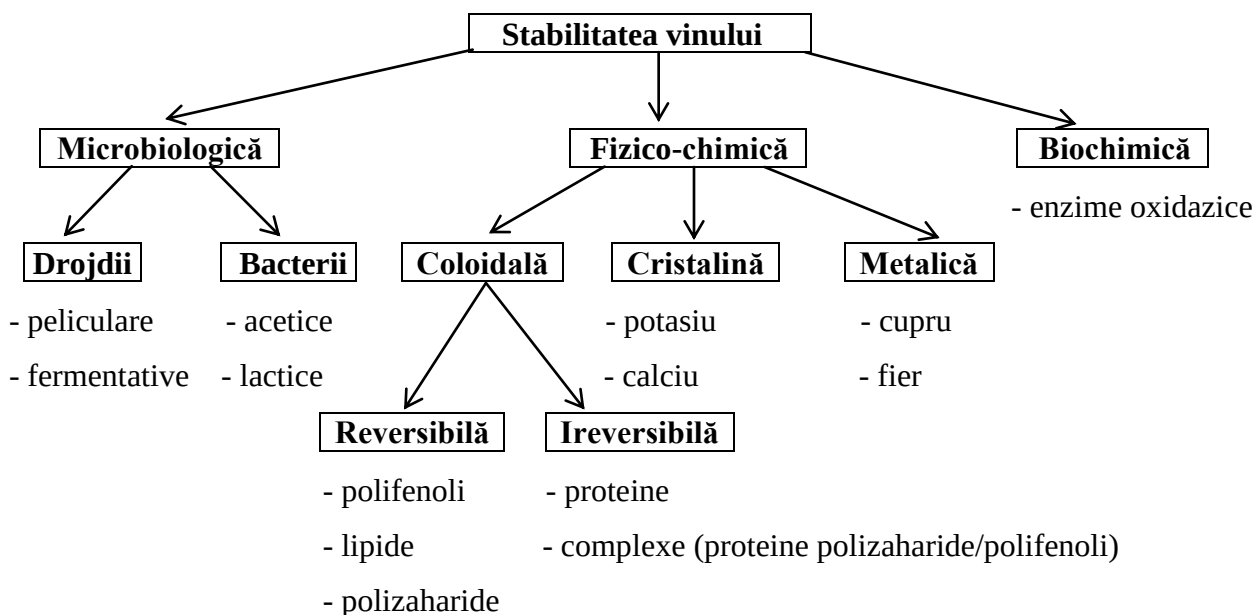


Fig. 1.9. Clasificarea stabilității vinului în dependență de agentul determinant al acesteia [14].

Tabelul 1.6. Factorii determinanți ai stabilității complexe din vinurile tinere.

Nr. crt.	Tipul stabilității	Sursa bibliografică
1.	Stabilitatea microbiologică ▪ încărcătura biologică cu germeni; ▪ concentrația formei libere a anhidridei sulfuroase; ▪ valoarea pH-ului, ▪ titrul alcoolic volumic; ▪ concentrația în masă a zaharurilor reziduale și a azotului asimilabil; ▪ conținutul de oxigen dizolvat (1 mg O₂ consumă 3 ÷ 5 mg SO₂ în formă liberă);	[53, 59, 82, 83]
2.	Stabilitatea fizico-chimică:	
	Stabilitatea coloidală ▪ temperatura de păstrare sau tratare; ▪ concentrația substanțelor organice (proteine, tanin, polifenoli, etc.); ▪ valoarea pH-ului; ▪ aciditatea titrabilă totală; ▪ concentrația cationilor (în special Fe²⁺), a oxigenului și coloizilor protectori naturali sau de natură exogenă, etc.	[15, 84, 85]
	Stabilitatea cristalină ▪ temperatura de tratare sau păstrare; ▪ concentrația acizilor organici (în special acidul tartric); ▪ concentrația metalelor (în special potasiu, calciu, sodiu); ▪ valoarea pH-ului și titrul alcoolic volumic; ▪ conținutul polifenolilor liberi, coloizilor protectori naturali sau de natură exogenă; ▪ forța ionică și prezența agitației; ▪ capacitatea vaselor de tratare sau păstrare, etc.	[23, 85 – 87]
	Stabilitatea metalică ▪ valoarea pH-ului; ▪ concentrația metalelor (fier, fosfor, cupru, etc.), polifenolilor liberi și a fosfaților; ▪ conținutul coloizilor protectori naturali sau de natură exogenă; ▪ potențialul oxido-reducător și temperatura de păstrare, etc.	[12, 14, 88]
3.	Stabilitatea biochimică ▪ temperatura de păstrare sau tratare; ▪ conținutul enzimelor oxidazice active; ▪ concentrația formei de SO₂ libere; ▪ concentrația altor substanțe antiseptice; ▪ concentrația polifenolilor; ▪ valoarea pH-ului; ▪ concentrația de oxigen din vin, etc.	[14, 53, 89, 90]

Stabilitatea complexă a vinului este generată de factorii care influențează combinarea substanțelor organice cu cationii și anionii constituenți, de starea de echilibru în care se găsesc sărurile organice, de starea microbiologică și oxidativă a acestuia (Tabelul 1.6).

Din practica oenologică, stabilitatea microbiologică și cea biochimică sunt realizate și menținute prin administrarea și ajustarea periodică a dozei de agent antioxidant – anhidrida sulfuroasă (SO_2). Din aceste considerente stabilitatea fizico-chimică și factorii săi determinanți sunt studiați și descriși detaliat în continuare pentru gama de vinuri tinere. Compoziția chimică a acestora este foarte variată, cele peste 1500 molecule organice și minerale provin din struguri iar pe durata procesului de fermentație alcoolică, păstrare și învechire suferă schimbări biochimice ce modifică compoziția, calitatea și caracteristicile organoleptice ale vinurilor. Compoziția chimică a vinului pe clasele de compuși chimici și originea acestora este prezentată în Anexa 8.

În baza celor expuse, în Tabelul 1.6 principalii factori determinanți ai stabilității fizico-chimice sunt: temperatura de tratare sau păstrare, valoarea pH-ului și conținutul coloizilor protectori naturali sau de natură exogenă (manoproteine, polizaharide neutre, glucani, gumă arabică, carboximetilceluloza, etc.). Factorul termic acționează primordial asupra procesului de floculare a particulelor formate în procesul de cleire cu bentonită, gelatină, tanin, etc. și precipitarea tartraților din vinuri. La stabilizarea coloidală a vinurilor roșii s-a stabilit temperatura optimă de 15 °C pentru cleirea cu gelatină, astfel că, la temperaturi minime și chiar aproape de punctul de congelare a vinului procesul se petrece cu o intensitate scăzută și devine imposibilă la temperaturi de peste 50 °C [91]. Cleirea cu bentonită a vinurilor albe la temperaturi apropiate de 20 °C este mai eficientă în raport cu cea efectuată la 10°C, întrucât vâscozitatea mediului scade odată cu creșterea temperaturii. În plus, precipitatele formate la administrarea taninurilor la temperaturi superioare 18 °C sunt mai tasate, conțin o cantitate mai mică de tanin decât cele formate la temperaturi inferioare acestei valori [92].

Modificarea extremă a temperaturii (pasteurizare și refrigerare) realizează un efect notabil asupra comportamentului coloizilor proteici, transformându-i din hidrofilii în hidrofobi sau în coloizi protectori ai altor substanțe constitutive, ceea ce îngreunează procesul de limpezire și filtrare a vinului [12]. Influența temperaturii asupra procesului de stabilizare cristalină este redată în compartimentul 1.3.3 din care se apreciază că în vin pînă la temperatura de 6 °C, tartratul acid de potasiu (THK) se află în stare cristalină, între 6 ÷ 20 °C în stare suprasaturată, iar superioară celei de 20 °C în stare solubilizată și stabilă în condițiile sistemului (Figura 1.12). Procesul de precipitare a THK în vinuri prezintă un comportament tipic sistemelor metastabile iar reproductibilitatea acestuia este foarte scăzută [48].

Un alt parametru al stabilității fizico-chimice este valoarea pH-ului din vin, influențând direct capacitatea de adsorbție a adjuvanților de cleire, formele de echilibru ale acidului tartric și sărurilor sale. Marangon M. și colaboratorii sai (2012) descriu o capacitate de adsorbție a proteinelor de către bentonită mai mare în vinurile cu pH-ul scăzut comparativ cu cele ale căror pH este ridicat, necesitând și cantități de bentonită mai importante pentru stabilizarea celor din urmă. Efectul este explicat prin pH-ul izoelectric al proteinelor din struguri situat în limitele $3,3 \div 3,7$ și implicit difuzibilității minime ale acestora [84]. În procesul de cleire a vinurilor cu tanin și gelatină s-a stabilit valoarea optimă de 3,2 a pH-ului, astfel că, pentru limpezirea vinurilor cu pH mai mare de 4 este necesar o cantitate mai mare de gelatină, iar pentru cele cu pH mai mic de 3,2 doză suplimentară de tanin. Efect generat de scăderea numărului de grupe electro-pozitive ale gelatinei odată cu creșterea pH-ului și efect invers asupra taninului la reducerea pH-ului [93, 94].

Formele acidului tartric și a sărurilor constitutive din vin sunt puternic influențate de valoarea pH-ului, s-a stabilit că la valori inferioare 3 și superioare 4,6 predomină formele neutre a acidului (H_2Tart) și respectiv forma ionică tartrat ($Tart^{2-}$). Variația formelor acidului tartric funcție de pH-ul soluției hidroalcoolice este prezentată în Figura 1.10. Conform reprezentațiilor se relevă valoarea de 3,53 a pH-ului ca fiind optimă procesului de precipitare a sărurilor tartrice de potasiu în soluția model de vin. Curba ionului $HTart^-$ prezintă maximum la această valoare, iar în intervalul $3 \div 4,5$ partea procentuală este net superioară valorii de 50 %. Aceste două caracteristici ale sistemului relevă faptul că condițiile de precipitare a sărurilor tartrice sunt cele mai favorabile în vin [87].

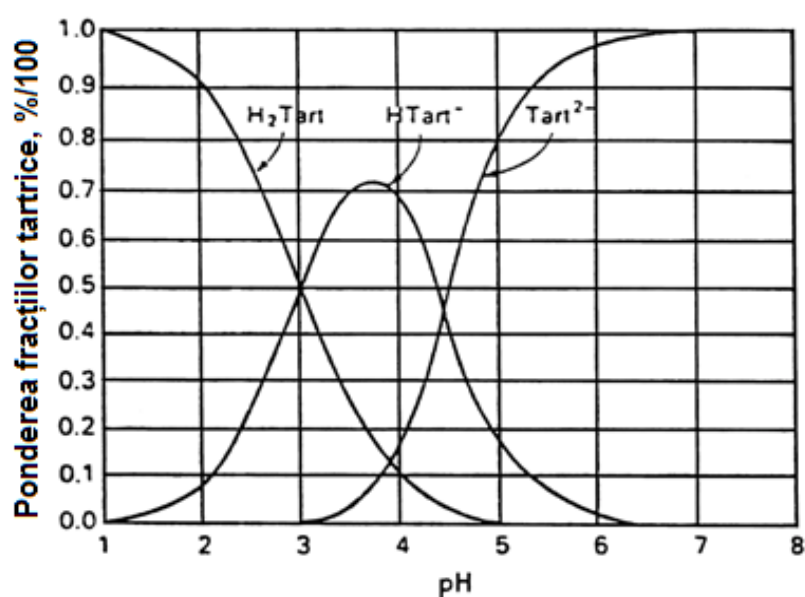


Fig. 1.10. Variația fracției procentuale a formelor acidului tartric în soluția hidroalcoolică (12 % vol. și temperatura de 10 °C) funcție de pH [87].

Cel de-al treilea factor enumerat – conținutul coloizilor protectori naturali sau de natură exogenă (coloizi proteici, galactani, poliozide omogene și heterogene, compuși fenolici, gume, pectine, dextrine, manoproteine, polizaharide neutre, glucani, etc.) din vin încetinește simțitor procesul spontan de limpezire și eficiența substanțelor de cleire [85, 95]. Efectul de protecție a acestora față de coloizii mediului este reprezentat grafic în Figura 1.11, care se descrie prin formarea rețelelor spațiale la interacțiunea simultană a particulelor hidrofobe (a – coloizi filiformi) și a învelișului hidrofil (b – coloizi laminari, ramificați și globulari care asigură stabilitatea liocratică).

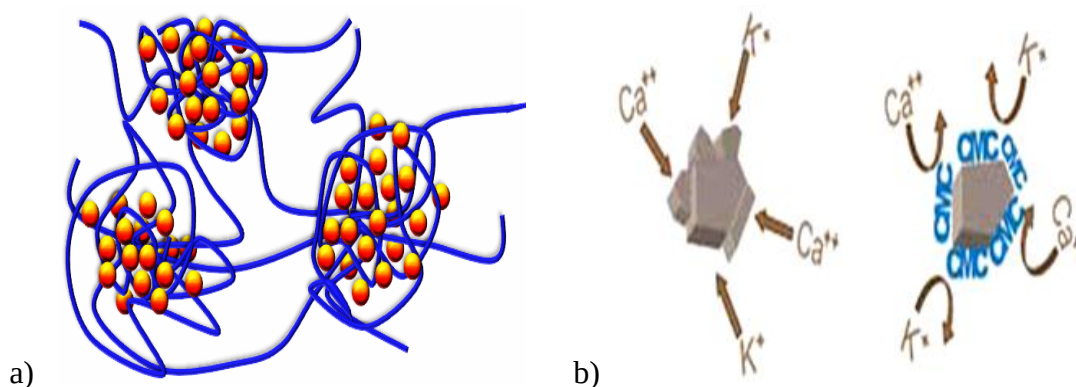


Fig. 1.11. Modul de stabilizare a dispersiilor de către coloizii protectori din vin: a) filiform și b) globular (acțiunea carboximetilcelulozei asupra cristalului de tartrate acid de potasiu) [48, 96].

Majorarea conținutului acestor coloizi în vin se realizează prin tratări excesive cu substanțe exogene (gumă arabică, manoproteine levuriene, carboximetilceluloză, agar-agar, etc.) [21] sau cele naturale din vin în exces (proteine, fenoli policondensați, antociani, zaharuri, sodiu și magneziu), acționând ca un coloid protector pentru celelalte componente cu formarea dispersii stabile. De menționat că procedeul de pasteurizare determină gonflarea poliozidelor homo- și heterogene evidențiind numeroase ramificații cu acțiune protectoare pregnantă [20, 29].

1.3.3. Termodinamica și cinetica stabilizării fizico-chimice a vinurilor

Vinul prin compoziția sa este un sistem aqua-lichid (circa 75 ÷ 90 % apă) iar în intervalul de temperaturi 0 ÷ 100 °C mișcarea moleculelor și ionilor este haotică. În aceste condiții presiunea internă a sistemului se micșorează, solubilitatea substanțelor constitutive crește proporțional cu temperatura, astfel că, sunt posibile fenomene determinate de instabilitatea termodinamică a sistemului, precum: floculare, coalescența, sedimentare, creștere cristale de THK și cimentare acestora. Procesele de floculare, coalescență și sedimentare a particulelor coloidale au fost analizate în compartimentele anterioare, iar procesul de formare și creștere a cristalelor de tartrat acid de potasiu este descrisă în continuare. Procedelee prin care se poate

realiza precipitarea unei substanțe pot fi: polimorfismul, starea de solvatare, pulverizarea particulelor, variația temperaturii, etc. [97]. În vin procedeul principal ce determină precipitarea excesului de THK este reducerea temperaturii pe durata sezonului rece sau la tratarea cu agent frigorific în vederea stabilizării cristaline a vinurilor. Temperatura fiind un factor termodinamic al stabilității fizico-chimice a sistemelor coloidale existente în vinul tânăr, influențează direct cinetica reacțiilor implicate și activitatea coloizilor. Tranziția unei substanțe de la o stare de agregare la alta este mereu însoțită de schimbări de energie în sistem. Trecerea de la starea solidă la cea lichidă de agregare necesită un consum de energie mai mic decât la tranziția inversă a sistemului [46]. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție este redată prin relația generală a lui Arrhenius:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.4)$$

Notă: k – constanta de viteza sau viteza specifică; E_a – mărime specifică fiecărei reacții, dependentă de temperatură dar independentă de concentrațiile reactanților [1, 47].

Pe aceste temee cinetice se bazează și stabilizarea cristalină a vinurilor cu exces major de tartrați (2,5 ÷ 4,5 g/l) la refrigerarea în flux continuu sau staționar. Reducerea temperaturii aproape de punctul de congelare a vinurilor tinere ($-5 \pm 0,5$ °C) generează diminuarea majoră a solubilității sărurilor tartrice, care constituie 2,4 g/l la temperatura 20 °C și 0,92 g/l la minus 5 °C. Drept rezultat compusul THK din soluție trece dintr-o fază izotropică (dezordonată) într-o fază anizotropică (ordonată) de cristale. Variația stabilității THK în funcție de temperatură este descrisă în Figura 1.12, iar prin modificarea temperaturii și concentrației tartraților din vin se poate direcționa evoluția sistemului într-o direcție sau alta a celor 3 zone de stabilitate.

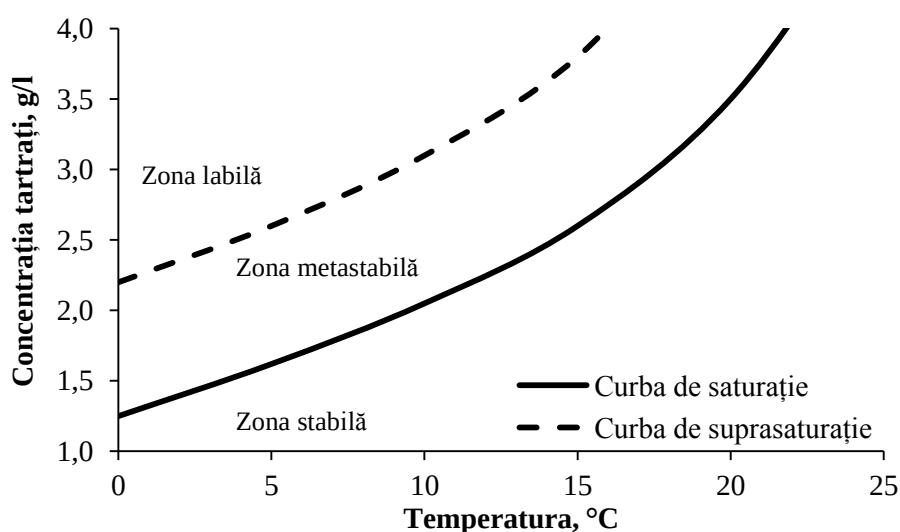


Fig. 1.12. Delimitarea grafică a stărilor de stabilitate a tartraților acizi din vin în funcție de temperatura de păstrare sau tratare [98].

Tehnologic prin creșterea concentrației de tartrați (aport exogen) se deplasează sistemul din zona metastabilă în cea instabilă generând cristalizarea spontană a acestora, cu trecerea ulterioară a sistemului în zona stabilă. În aceeași condiție de metastabilitate sistemul la reducerea temperaturii (răcire naturală sau artificială) se deplasează spre stînga devenind instabil iar la creșterea temperaturii spre dreapta devenind stabil în raport cu tartrații.

În procesul de cristalizare tartrică se petrec două etape consecutive de durată diferită: formarea lentă a germenilor de cristalizare (nucleația) și creșterea acestora pînă la dimensiuni ce pot fi eliminate prin filtrare. Formarea unui număr mic de cristale tartrice de dimensiuni mari este favorizată la o viteză de formare a germenilor de cristalizare mică. În condiții contrare se formează un număr mare de cristale cu dimensiuni mici care ușor se resolubilizează la fluctuații minore ale temperaturii sau nu sunt reținute la filtrarea izotermă a vinului tratat. Procesul de nucleație se poate produce spontan, numită și nucleația primară, sau indusă prin discontinuități în soluție – nucleația secundară. Aceste discontinuități din soluție se realizează prin introducerea unor cristale de aceeași natură chimică cu substanța ce cristalizează (nucleație secundară omogenă) sau prin corpuri de natură chimică diferită (nucleație secundară heterogenă) [48]. În vin nucleația secundară heterogenă este favorizată de prezența particulelor de turbureală și de contactul cu asperitățile de pe suprafața interioară a vasului de păstrare sau tratare. Saint Pierre (1998) descrie producerea nucleației prin acțiuni mecanice de agitare și tratarea cu ultrasunet [99]. În cazul acesta viteza de cristalizare se mărește ca urmare a diminuării stratului limită (δ) și a măririi coeficientului de difuzie (D) din sistem. A doua etapă a procesului de cristalizare tartrică se bazează pe atracția electrostatică a ionilor aflați în stratul limită de către cei din rețeaua cristalină a microcristalului. Viteza de cristalizare este direct proporțională de coeficientul de difuzie a THK, de suprafața de separare dintre faza lichidă și cea solidă, de gradul de suprasaturație a soluției și invers proporțională de grosimea stratului limită (relația pentru difuzie) conform expresiei:

$$-\frac{dC}{dt} = K_d \frac{D \cdot A}{\delta} (C - C^o) \quad (1.5)$$

Notă: K_d – constantă dependentă coeficientul de difuzie (D); D – coeficientul de difuzie a tartratului acid de potasiu; A – aria suprafețelor cristalelor; C și C^o – concentrațiile soluției la suprasaturație și respectiv la saturație; δ – grosimea stratului limită [48].

Viteza de creștere a microcristalului în cristal tartric poate fi diminuată mult sau chiar anulată de substanțele cu efect de coloid protector din soluție ce împiedică depunerea cationilor de potasiu (K^+) și a anionului tartrat acid (HT^-) pe suprafața germenilor de cristale (Figura 1.11).

1.3.4. Procedee și mecanisme de stabilizare fizico-chimică a vinurilor

Posibilitățile tehnologice de stabilizare fizico-chimică fac apel la procedee bazate pe adsorbție, formarea agregatelor macromoleculare și sedimentarea ulterioară a acestora. Descrierea succintă a principalelor procedee și mecanismele de acțiune specifice fiecărui tip de stabilizare este prezentată în continuare.

Stabilizare coloidală – procedeu tehnologic asigurat prin cleirea cu diferiți adjuvanți oenologici în funcție de tipul și compoziția chimică a vinului de stabilizat. Factorul determinant al stabilității coloidale în vinurile albe sunt proteinele, prin caracterul său amfoteric la pH-ul mediului de dispersie (vinul) sunt electropozitive. Eficient stabilizarea coloidală se realizează prin administrarea suspensiei de bentonită de 5 sau 10 % care reduce conținutul proteinelor instabile ($MM = 10 \div 30$ kDa) din vin în proporție de $50 \div 60$ %. Mecanismul de acțiune constă în floclarea proteinelor din starea dispersă, neutralizarea sarcinilor electrice și îndepărtarea învelișului de hidratare al proteinelor [48]. Concomitent cu efectul deproteizant al bentonitei, Odageriu și colaboratorii sai (2007) au descris reducerea: acidității totale cu $1 \div 2,8$ %, conținutului de acid tartric cu $3,5 \div 8,2$ %, ionilor de potasiu cu $1,3 \div 3,8$ % și excesul de THK în limitele $60 \div 314$ mg/l față de valorile parametrilor înainte de cleire [86]. Blateyron L. (2006) și Moine-Ledoux V. (2002) au detaliat stabilizarea proteică a vinurilor cu manoproteina extrasă enzimatic, care manifestă efect de coloid protector asupra complexilor și agregatelor proteice. Efectul inhibitor al manoproteinei se descrie de la doze de 15 g/hl prin prevenirea floclării mutuale și precipitarea ulterioară, reducerea conductivității vinului până la 10 % și o durată de protecție de la 45 la 90 zile [20, 25].

Stabilizarea coloidală a vinurilor roșii se realizează prin cleirea cu cazeină, gelatină, clei de peste, PVP, oxid de siliciu, etc. ca rezultat se reduce cu $30 \div 50$ % ponderea substanțelor fenolice instabile și cu până la 35 % cea a polizaharidelor din vin. Таран Н. și Зинченко В. recomandă aplicarea unui preparat mixt compus din dioxid de siliciu, gelatină, bentonită și PVP, ce determină diminuarea cu $60 \div 80$ % a conținutului de proteine, $20 \div 45$ % polizaharidele și $20 \div 30$ % polifenolii [14]. În scopul stabilizării materiei colorante, polimerizării taninurilor și fixării aromei fructate în vinuri Vivas N. (2010), propune administrarea taninului extras din proantocianidolii semințelor de struguri. Asocierea taninurilor cu antocianii crește în proporție de $15 \div 50$ %, intensitatea culorii și nuanței se mărește cu $10 \div 15$ % iar astringența se reduce semnificativ [100]. În cazul vinurilor cu filtrabilitate redusă și turbiditate mare se administrează fermenți proteolitici (3 – 4 zile), cleirea cu gelatină (1 – 10 zile), administrarea bentonitei sau SiO_2 și filtrarea finală a acestora [14].

Stabilizarea cristalină – procedeu tehnologic realizat prin metode fizice (agent frigorific) [23, 101], electroodializă [99, 102], rășini schimbătoare de ioni [103 – 105], zeoliți [106] și cele chimice (administrarea inhibitorilor acid metatartric [107, 108], gumă de celuloză [28, 29], manoproteine [19 – 21]). Eficiența acestor metode și produse comerciale este dependentă de compoziția fizico-chimică, coloidală și gradul inițial de instabilitate tartrică a vinului, astfel că, pentru: vinurile tinere suprasaturate tartric se recomandă tratarea cu agent frigorific după cleirea acestora; vinurile cu instabilitate tartrică redusă – administrarea de inhibitori chimici (manoproteină, carboximetilceluloză, acid metatartric, etc.); vinurile mature limpezi cu instabilitate tartrică redusă – electroodializa și agenți de inhibare a precipitărilor tartrice.

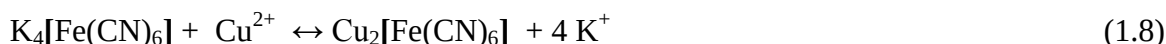
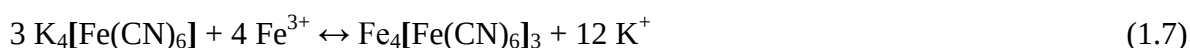
Din totalitatea sărurilor existente în vin precipită tartratul acid de potasiu însoțit de tartratul neutru de calciu, precum și sărurile de calciu ale acizilor malic, oxalic și succinic în cantități mici. Prezența sedimentului cristalin în vinul îmbuteliat este apreciată de consumator ca un efect negativ al aspectului comercial (precipitarea și depunerea excesului cristalin de săruri tartrice este un fenomen natural, benefic calității vinului, cu condiția că se produce până la îmbuteliere). Analiza critică a procedeelor recomandate în literatura de specialitate este redată în Anexa 9. Accelerarea procesului de precipitare tartrică în vinuri se realizează nu doar prin scăderea temperaturii, ci și prin majorarea tăriei alcoolice [38], creșterea gradului de suprasaturație în tartrat acid de potasiu prin aport exogen de cristale tartrice [23, 101], ajustarea pH-ului la valoarea 3,53, agitarea, micro- și ultra-filtrarea [109 – 111], tratarea cu ultrasunete [87], etc.

Studiile experimentale realizate de Maujean A. (1994), Valle D. (1990), Taran N. (2006) și Prida I. (2015) relevă că creșterea rapidă a cristalelor exogene se petrece doar în cazul când structura și puritatea acestora este caracteristică sau asemeni celor din mediu de cristalizare. Astfel că, impuritățile și necorespunderea cu nivel de structură cristalină a germenilor exogeni determină inhibarea procesului de creștere a cristalelor introduse. În aceste condiții, cristalele introduse nu determină creșterea ulterioară a acestora ci inițierea, creșterea și sedimentarea lentă a cristalelor nou-formate în vin cu structură proprie mediului de cristalizare.

Stabilizarea matalică – procedeu ce prevede eliminarea ionilor de metale, în special a celor de fier și cupru, prin metode ce implică complexarea, precipitarea și menținerea în stare coloidală stabilă a acestora. Vinul poate conține microelemente în cantități mai mari comparativ cu strugurii din care provine, ca urmare a utilajelor și substanțelor utilizate la producerea și condiționarea acestuia [112]. Interacțiunea acestor metale cu componentele din vin cauzează așa numitele *casări metalice*, ca urmare a capacității de a-și schimba valența în dependență de valoarea potențialului REDOX, precum: $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ iar $\text{Cu}^+ \leftrightarrow \text{Cu}^{2+}$ (1.6)

Studiul detaliat al stabilizării metalice descrie operațiunile de eliminare a excesului de metale din vin, printre care:

- eliminarea excesului de fier prin precipitarea cu fitat de calciu, polimeri sintetici și rășini schimbătoare de ioni (sorbentul anorganic „*Termoxid*”) [14];
- eliminarea cuprului, plumbului și arsenului prin tratarea cu sulfură de sodiu;
- complexarea fierului cu acidul citric și agenții de sechestrare (complexoni);
- administrarea preparatelor cu efect de coloizi protectori (gumă arabică, extract de biomasă vegetală pe bază de poliglucosamine-chitozane, etc.) [113, 114];
- eliminarea fierului și cuprului prin tratarea cu hexaceanoferrat (II) de potasiu trihidrat ($K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$), rezultând compuși insolubili care sunt îndepărtați din vin prin filtrare [14, 48]. Acest procedeu autorizat încă din 1973 (practicare ce datează din 1922, Germania, Möslinger W.) este cel mai aplicat în vinificație, numit „*cleirea albastră*” datorită culorii compușilor complexi formați. Reacțiile în forma RIR petrecute în procesul acestei cleiri sunt:



Problema îmbogățirii vinurilor cu fier prin contactul cu utilajele ne-emailate sau din aliaje pe bază de fier este de domeniul trecutului (anii '60-95 ai secolului XX), fiindcă actualmente majoritatea fabricilor vinicole sunt echipate cu utilaje din inox de înaltă calitate.

1.4. Concluzii la capitolul 1

Producerea și stabilizarea sistemelor alimentare disperse (constituite din mai mulți componenți și faze) implică studii pluridisciplinare din chimie, biologie, fizică și microbiologie. Studiul literaturii de specialitate permite concluzionarea următoarelor fapte:

❖ corelația dintre chimia fizică și coloidală permite explicarea și studierea: fenomenelor produse la diferite stări de stabilitate, proceselor petrecute pe durata formării, tratării termice și refrigerării sistemelor alimentare;

❖ deprecierea și alterarea sistemelor alimentare se produc sub acțiunea factorilor de natură microbiologică, fizico-chimică și biochimică asupra calității și caracteristicilor generale;

❖ consumul de vinuri tinere de către populație are o tendință ascendentă în ultimii 5 ani datorită compoziției, caracteristicilor aromatice, efectului fiziologic, etc., precum și condițiilor mondiale actuale (criza economică, abordarea unui stil de viață sănătos și activ, etc.);

❖ stabilizarea complexă a vinurilor include controlul strict al factorilor ce influențează cele trei grupe de stabilitate: interacțiunea substanțelor organice cu cationii și anionii constituenți, starea de echilibru a sărurilor organice [115, 116], starea microbiologică și oxidativă a vinurilor;

❖ descrierea mecanismelor ce se petrec în vin (sistem real) prin modelul izotermelor de adsorbție (izotermele de tip Langmuir și Freundlich) și investigărilor cinetice (modelele pseudo-cinetic de ordinul I și II) permit stabilirea condițiilor optime de producere și stabilizare a vinurilor tinere prin minimum de operațiuni tehnologice [117];

❖ calcularea variației parametrilor termodinamici și cinetici în procesul de sorbție a proteinelor și precipitare a tartratului acid de potasiu din vin permite precizarea naturii acestor procese, factorilor delimitanți și eficienței comparative a procedeelor aplicate [118];

❖ analiza critică a procedeelor recomandate pentru stabilizarea complexă a vinurilor tinere a condus la sinteza necesității creării condițiilor de formare, creștere și sedimentare a excesului de săruri tartrice cristaline din acestea;

❖ stabilizarea prin contact pe durata tratării cu frig a vinurilor este procedeul cel mai eficient și adecvat compoziției vinurilor tinere, și din considerentele că viteza de creștere a microcristalelor de THK este proporțională cu suprafața de separare a fazelor (lichidă și solidă);

Problema de cercetare constă în studierea modificărilor biochimice și coloidale, calcularea variației parametrilor termodinamici și cinetici ai proceselor ce se petrec pe durata stabilizării complexe a vinurilor tinere. Drept rezultat elaborarea tehnologiilor de producere și stabilizare a vinurilor tinere prin realizarea de minimum operațiuni tehnologice, cu păstrarea caracterului organoleptic și a valorii biologice maxime ale acestora, este valoroasă și economic justificată.

Dirjecțiile de soluționare a problemei implică:

- investigarea proceselor de stabilizare cristalină și coloidală din prisma cineticii și termodinamicii, în vederea elucidării naturii și tipului acestora;

- studierea influenței temperaturii și a procedeelor de stabilizare asupra parametrilor fizico-chimici și specifici ai vinurilor tinere;

- producerea vinurilor prin scheme tehnologice ce determină conținutul redus al componentelor determinante ale stabilității complexe;

- stabilirea influenței diferitelor operațiuni pre-fermentative și tratărilor de condiționare asupra variației parametrilor fizico-chimici, organoleptici și de stabilitate ai vinurilor tinere;

- stabilirea unor criterii specifici și nespecifiți de control pe parcursul procesului de producere și înainte de îmbuteliere;

- constatarea condițiilor optime de stabilizare complexă și elaborarea schemelor tehnologice prin minimum operațiuni de tratare și păstrarea caracterului biologic al vinurilor tinere;

- prelucrarea statistică și modelarea matematică a datelor experimentale;

- implementarea rezultatelor cercetării în condițiile de producere.

2. MATERIALE ȘI METODE DE CERCETARE

Studiul realizat asupra stabilizării complexe a vinurilor tinere s-a efectuat în cadrul Institutului de Chimie al AȘM, Centrului de Cercetări Oenologice a catedrei Enologie (Universitatea Tehnică a Moldovei), Centrului Național de Verificare a Calității Produselor Alcoolice din Republica Moldova, precum și în laboratorul științific al întreprinderii de profil „Oeno-Consulting” SRL (Chișinău).

2.1. Caracteristica și proprietățile materiilor prime, preparatelor biologice și substanțelor chimice utilizate

Factorii de ordin ampelografic, agrobiologic, pedo-climateric, agrotehnic în procesul de cultivare a viței de vie, cei tehnologici și calitatea preparatelor oenologice utilizate la producerea vinurilor tinere determină viitoarea stabilitate și calitate a produsului finit îmbuteliat. Pe durata studiului s-au prelucrat struguri de calitate, s-a operat cu adjuvanți oenologici de origine organică și minerală din categoria substanțelor de cleire și inhibitori chimici a căror calitate și conformitate a fost certificată.

Compoziția mecanică și indicii de calitate a strugurilor

Calitatea unui vin este direct determinată de compoziția fizico-chimică, condițiile de recoltare și gradul de maturare al strugurilor procesați. Pentru producerea vinurilor tinere recoltarea strugurilor s-a efectuat în momentul atingerii maturității tehnologice. Starea sanitară și parametrii de calitate a strugurilor s-a verificat în corespundere cu documentul normativ SM 84, 2015 [119]. Compoziția mecanică și indicii de calitate a strugurilor utilizați la producerea loturilor de vin experimental sunt prezentate în Tabelele 2.1 și 2.2.

Tabelul 2.1. Ponderea procentuală a părților constitutive ale strugurilor din anul roadei 2013, conform sursei bibliografice [120].

Soiul de struguri	Data recoltării	Masa medie a componentelor din strugure									
		Strugure	Mustul cu părțile solide ale pulpei		Pielită		Semințe		Ciorchine		100 boabe
		g	g	%	g	%	g	%	g	%	g
Chardonnay	08.09.2013	176	137,5	78,1	13,0	7,4	6,7	3,8	6,51	3,7	145
Pinot Blanc	14.09.2013	155	134,4	86,7	10,4	6,7	5,1	3,3	5,27	3,4	176
Pinot Noir	23.09.2013	121	102,4	84,6	7,6	6,3	5,7	4,8	4,36	3,6	136
Merlot	25.09.2013	113	96,8	85,7	8,9	7,9	4,2	3,7	4,41	3,9	122

Tabelul 2.2. Indicii de calitate a strugurilor din anul roadei 2013.

Soiul de struguri	Concentrația în masă a zaharurilor, $\pm 5 \text{ g/dm}^3$	Concentrația în masă a acizilor titrabili, $\pm 0,5 \text{ g/dm}^3$ acid tartric	Indicele de maturitate	Potențial tehnologic	
				Conținut compuși fenolici, $\pm 10 \text{ mg/dm}^3$	Conținut compușilor antocianilci, $\pm 5 \text{ mg/dm}^3$
Chardonnay	210	7,9	110	250	-
Pinot Blanc	190	6,7	125	210	-
Pinot Noir	220	7,2	114	2460	643
Merlot	200	6,9	130	2800	690

Dintre soiurile procesate tipul Chardonnay și Pinot Noir au acumulat cel mai bine glucidele, având valori de peste 200 g/l iar valoarea acidității titrabile a fost mai mare comparativ cu celelalte două soiuri utilizate. Pentru aceste soiuri valoarea indicelui de maturitate prezintă valori reduse descriind procesul de recoltare a strugurilor la etapa de maturitate tehnologică, iar soiurile Pinot Blanc și Merlot au prezentat valori medii ale parametrilor de calitate analizați.

Caracteristica substanțelor de cleire

Vinurile se limpezesc pe cale naturală, prin depunerea lentă a particulelor groiere (macrocoloizi și celule de levuri) rămase în suspensie în masa vinului după finalizarea fermentației alcoolice. Ulterior vinul tânăr a fost scos de pe depozitul format la fundul vasului și supus tratărilor tehnologice de condiționare pentru asigurarea limpidității și stabilității acestuia. Procedeele tehnologice utilizate în acest scop sunt: centrifugarea, filtrarea, cleirea și tratarea enzimatică post-fermentativă, etc. La condiționarea vinurilor experimentale s-au utilizat preparate de origine minerală – 4 tipuri de bentonită (argilă coloidală) și organică – gelatina *Pulviclar S* de natură proteică. Particularitățile substanțelor utilizate sunt descrise în continuare:

Bentonita – reprezintă silicați de aluminiu hidratați din grupa montmoriloniților, cu formula brută – $\text{Si}_4[\text{Al}_{(2-x)}\text{R}_x]\text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2 \text{CE}_x \cdot \text{X} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ în care R sunt cationii neschimbabili (Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+}) iar CE sunt cationii schimbabili (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Structura acestei montmorilonite este constituită din foițe de silicați ai aluminiului cu distanțe de 10 Å dintre acestea, care se poate mări până la 28 Å în funcție de starea de hidratare a bentonitei. Fiecare foiță (lamelă) este construită dintr-un strat octaedric intercalat între două straturi tetraedrice conform structurii expuse în Figura 2.1 (a).

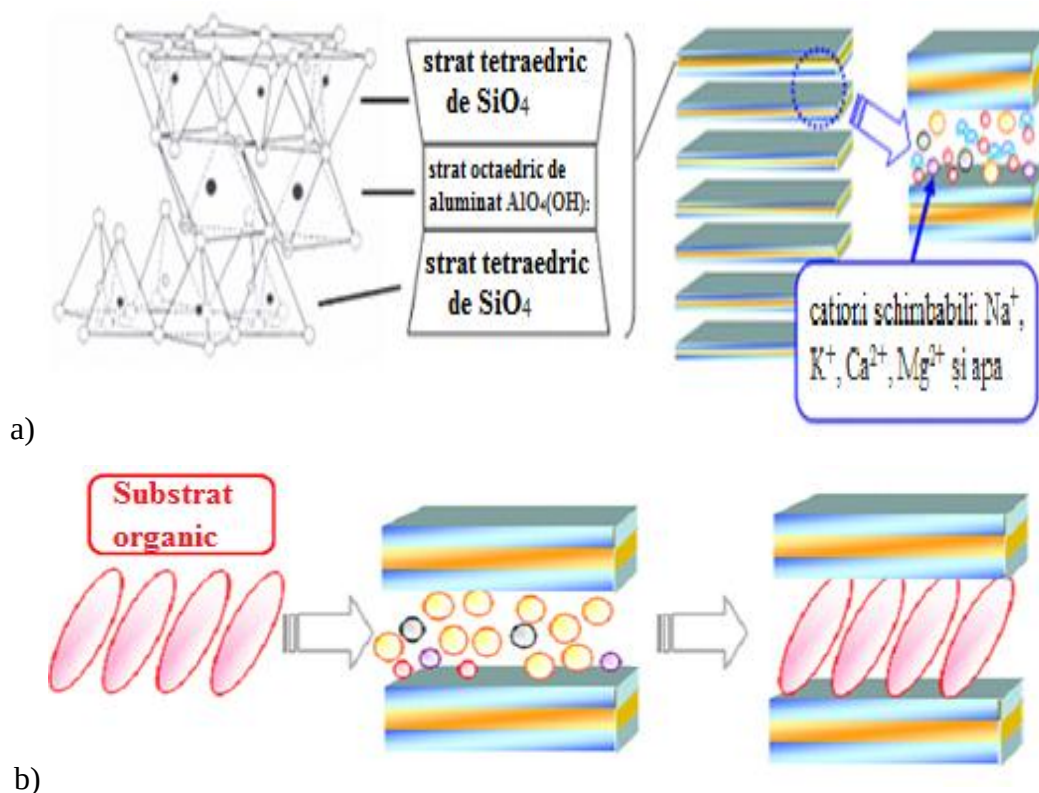


Fig. 2.1. Prezentare generală: a) structura unei lamele de bentonită și b) modul de acțiune a bentonitei în prezența unui substrat organic [121].

În interiorul lamelei, anumiți ioni de siliciu sunt înlocuiți de ionii de aluminiu care la rândul său sunt schimbați de cei bivalenți de magneziu sau fier. Deficitul de sarcini pozitive creat prin aceste înlocuiri conferă bentonitei o sarcină globală negativă. Structura lamelară îi conferă bentonitei proprietăți coloidale și tendințe remarcabile de gonflare în apă, cu formarea particulelor coloidale de dimensiuni cuprinse în limitele $2 \div 200$ nm. La concentrații mici și medii suspensiile de bentonită sunt omogene, iar la concentrații mari formează geluri tixotrop ale bentonitei. Ideea folosirii în vinificație a montmoriloniților aparține lui Ribereau-Gayon J. (1932) care a demonstrat adsorbția proteinelor din vin [48, 122].

Bentona prezintă fenomene de suprafață foarte puternice (adsorbția) în raport cu masa sa [18, 123] generate de caracterul coloidal și sarcina electrică negativă. Administrată în vin, bentonita formează micle coloidale electronegative ce provoacă flocularea proteinelor și materiilor colorante (Figura 2.1. b). Neutralizarea sarcinilor antrenează după sine coagularea particulelor, flocularea și sedimentarea ulterioară (mecanism descris detaliat în compartimentul 1.3.4). Intensitatea și viteza procesului de floclare sunt dependente de tipul bentonitei utilizate, descrescând în ordinea următoare: bentonită activată > bentonită sodică > bentonită calcică. Valoric cantitatea adsorbită de proteine este situată în limitele $30 \div 85$ mg sau 46 % din conținutul total de proteine per 1 g bentonită [14, 92].

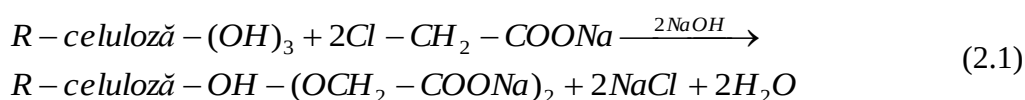
Gelatina – proteină animală constituită din lanțuri lungi de polipeptide și aminoacizi, dintre care 27 % glicocol, 16 % prolină, 14 % hidroprolină și 11 % alanină. Gelatina este comercializată în trei forme: lichidă, solubilă în apă caldă și rece, solubilitatea căreia este condiționată de masa moleculară diferită a protidelor din componența sa (cuprinsă între 0,5 ÷ 150 kDa). Concentrația soluțiilor utilizate la cleirea vinurilor albe, roz și roșii este de maxim 5 %, datorită gradului mare de gelificare generat de imobilizarea apei în rețeaua spațială a macromoleculelor de proteine și hidratarea grupelor carboxilice (– COOH) și aminice (– NH₂). Efectul cleirii vinurilor roșii cu gelatină este diminuarea conținutului de substanțe colorante instabile, astringenței și gustului amar al acestora [91].

Punctul izoelectric al gelatinei (hidrolizată parțial) este de 4,7 iar la valori de 2,8 ÷ 3,6 ale pH-ului din vin sarcina electrică globală este pozitivă și cu scăderea valorii pH-ului se mărește numărul de sarcini pozitive. Prezența simultană a macromoleculelor de gelatină încărcate pozitiv și a taninului sau polifenolilor negativi determină neutralizarea sarcinilor, flocularea și precipitarea ulterioară a acestora în volumul vinului. Stabilitatea agregatelor formate (gelatină-tanin sau gelatină-polifenoli) este datorată acțiunii de desolvatare a taninului asupra gelatinei și neutralizării sarcinilor electrice prezente, determinând micșorarea caracterul hidrofil al acestora. Fixarea gelatinei în aceste agregate blochează accesul apei la grupele hidrofile (– COO[–], – NH₂ și – OH) slăbindu-se stabilitatea acestor agregate coloidale formate [48].

Caracteristica inhibitorilor și substanțelor chimice utilizate

Produsele chimice utilizate pe durata studiului au fost procurate din magazinele oenologice specializate („Oeno-lab” și „Oenochim”) însoțite de certificate de calitate. Selectarea produselor utilizate s-a axat pe tipul, compoziția fizico-chimică a vinurilor și recomandările producătorilor acestor produse. Descrierea succintă a caracteristicilor și metodelor de obținere pentru inhibitorii și substanțele chimice utilizați este redată în continuare:

Carboximetilceluloza – polizaharid vegetal extras din peretele celular al algelor brune marine din genul *Fucus*, *Laminaria* și *Ascophyllum*. Utilizarea carboximetilcelulozei (CMC) în Industria Alimentară se realizează sub codul E 466 în doze de 10 g/l sau g/kg și în Industria Farmaceutică și Cosmetologică. În vinificație este autorizată prin rezoluția OENO nr. 2/2008 în conținut maxim de 4 g/hl. Această polizaharidă CMC se obține prin esterificarea grupelor alcoolice primare ale unităților glucopiranozice unite prin legături heteroxide β (1 – 4), conform ecuației [21]:



CMC constituie un polielectrolit ($pK \sim 4$) cu grad de esterificare cuprins în limitele $0,65 \div 0,85$, cu conținutul sodiului în limitele $7,9 \div 9 \%$ și masă moleculară cuprinsă între $17 \div 1500$ kDa. Stabilitatea microbiologică a produsului este mare, nu se alterează la căldură și în timp, iar la administrare nu modifică caracteristicile organoleptice ale produsului.

Manoproteina levurienă – obținută prin extracție enzimatică sau tratament termic asupra peretelui celular al levurilor uscate [19, 25, 113]. Procedul de obținere a manoproteinelor implică incubarea la 40°C sub acțiunea exo- β -(1-3)-gluconaza, endo- β -(1-3)-gluconaza și exo- β -(1-6)-gluconaza asupra pereților celulari ai levurilor din specia *Saccharomyces cerevisiae* într-un mediu apos. Urmată de colectarea directă, fie liofilizarea sau precipitarea cu etanol, centrifugarea și uscarea ulterioară a precipitatului. Masa uscată a manoproteinei corespunde substanțial cu 50 % din masa pereților celulari introduși în preparat iar procentual constituie 88 % polizaharide, 4 % proteine și 8 % substanțe nedeterminate obținute prin hidratarea produsului. Preparatul obținut prin extracție enzimatică conține manoproteine responsabile de termostabilizarea proteinelor din vinul alb (proteine cu masa moleculară de 31,8 kDa și notată schematic MP 32), pe când cel extras termic nu conține aceste proteine. Manoproteina reprezintă o pudră de culoare albă spre galben pai, fără miros și gust, solubilă în apă și vin, nu obturează suprafețele sau mediile filtrante utilizate la filtrarea finală a vinurilor înainte de îmbuteliere. Administrarea se face înainte de filtrarea finală pre-îmbuteliere în doză de $10 \div 50$ g/hl.

Acidul metatartric – hemipolilactida acidului tartric cu grad de esterificare minimal de 32%. Principalii constituenți ai produsului sunt monoesterul și diesterul ditartric în proporții diferite și acid piruvic în proporții de $1 \div 6 \%$. Produsul se obține prin deshidratarea menajeră a acidului tartric la temperatura de $150 \div 170^\circ\text{C}$ sub presiune redusă sau atmosferică. Acidul metatartric reprezintă o substanță cristalină, de culoare albă sau albă spre galben pai, cu miros slab de „coajă de pîine” sau caramel. Păstrarea se realizează în vase ermetic închise, ferite de umiditatea atmosferică (hidroscopică și se solvează în apa adsorbită) [124]. Utilizarea compusul este autorizată din 1997 în doză de pînă la 10 g/hl, administrată înainte de filtrarea finală pre-îmbuteliere și urmată de îmbutelierea la rece a vinurilor. Preventiv se pregătește soluția de 10 % acid metatartric (apă distilată sau vin) și se administrează cu agitare energetică a produsului. Durata efectului inhibitor al preparatului este dependent de gradul de esterificare a acestuia, calitatea și temperatura de păstrare a vinului îmbuteliat [107, 108]. Modul de acțiune a acidului metatartric asupra micro-cristalelor de THK este asemeni carboximetilcelulozei (Figura 1.8).

Tartratul acid de potasiu cristalin – formula generală $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (notat schematic THK), întâlnit în literatura de specialitate sub denumirea de bitartrat de potasiu, masa sa moleculară constituie 188,18 g/mol și reprezintă un produs secundar al vinificației obținut după mărunțirea, purificarea și recristalizarea pietrei de vin. Cristalele de THK sunt de culoare albă, de forme regulate pătrate, hexagonale, dreptunghiulare și puțin rotunjite în părțile îngustate. În stare cristalină THK este un produs stabil ($\rho = 1,05 \text{ g/ml}$) la încălzire puternică se descompune iar soluția este ușor descompusă de mușegaiuri și alte microorganisme [125]. Produsul chimic tartratul acid de potasiu a fost folosit pe durata studiului la:

- stabilizarea cristalină prin contact a vinurilor cu rol de centru de cristalizare exogen;
- prepararea suspensiei agenților de cleire (bentonită, gelatină), ca agent de activare a acestora la temperaturile de $90 \div 95 \text{ }^\circ\text{C}$ și respectiv, $35 \div 55 \text{ }^\circ\text{C}$;
- determinarea stabilității tartrice prin testul de minicontact și cel al temperaturii de saturație, ca agent destabilizant al mediului;

Solubilitatea THK crește odată cu temperatura, la $20 \text{ }^\circ\text{C}$ constituie 6 mg/ml crescând până la 62,5 mg/ml la $100 \text{ }^\circ\text{C}$ iar valoarea constantei de disociere este $4,5 \cdot 10^{-5}$. Ca compus chimic THK este o substanță solubilă în acizi (exceptând acidul acetic), alcalii și insolubil în alcool, valoarea unghiului de refracție (n_D) constituie 1,511.

Metabisulfitul de potasiu – cunoscut ca pirosulfid de potasiu cu formula chimică $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Substanța dată este folosită ca agent generator de dioxid de sulf (SO_2) în mediul acid, pe baza reacției ce se produce în must sau vin în prezența acidului tartric constitutiv [53]:



Metabisulfitul de potasiu în formă solidă reprezintă cristale monociclice de culoare albă, miros de sulf, densitatea relativă 2,34 g/ml, masa moleculară 222,32 g/mol, solubil în apă (490 g/l la $20 \text{ }^\circ\text{C}$) și insolubil în etanol. Prin descompunerea termică la $190 \text{ }^\circ\text{C}$ se obține sulfatul de potasiu și dioxidul de sulf [89]. Nivelul de toxicitate al soluției preparate de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ este medie, fiind iritant puternic pentru ochi și căile respiratorii la inhalare. Utilizarea acestuia este autorizată la sulfatarea produselor în UE și MD, fiind cunoscut ca aditiv alimentar E 224 cu acțiune antimicrobiană [126]. Metabisulfitul de potasiu împreună cu acidul tartric s-au utilizat la prepararea soluției etalon de anhidridă sulfuroasă iar doza maximă admisă în vin nu depășește valoarea de 200 mg/l [127].

Prepararea soluțiilor etalon pentru cleirea și sulfitarea vinurilor

Pe durata studiului experimental s-au pregătit două soluții etalon pentru cleirea vinurilor și una pentru sulfitarea acestora. Descrierea succintă a modalității de pregătire a soluțiilor enumerate este redată în continuare, iar prepararea acestora se efectuează înainte de administrare:

➤ prepararea suspensiei de bentonită fierbinte suprasaturată în tartrat acid de potasiu prevede adăugarea 7,5 % THK cristalin în suspensia de bentonită de 10 %. Soluția obținută este omogenizată, încălzită până la temperatura de $90 \div 95$ °C și păstrată fierbinte până la introducerea în vinul răcit. Intervalul de variație a dozei selectate de suspensiei administrată în vin se încadrează în limitele $0,1 \div 1,2$ g/l bentonită uscată [128].

➤ prepararea soluției de gelatină încălzită suprasaturată în tartrat acid de potasiu prevede adăugarea 7,5 % THK cristalin în suspensia de gelatină de 0,2 %. Soluția obținută este omogenizată, încălzită până la temperatura de $35 \div 55$ °C și păstrată la această temperatură până la introducerea în vinul răcit. Intervalul de variație a dozei selectate de soluției administrată în vin se încadrează în limitele $0,05 \div 0,5$ g/l gelatină [129].

➤ prepararea soluției etalon de ahnidridă sulfuroasă pe bază de metabisulfid de potasiu și acid tartric prevede pregătirea prealabilă a unei soluții de concentrația 100 g/l metabisulfid de potasiu și a unei soluție de acid tartric cu concentrația de 270 g/l. Soluțiile date sunt amestecate în raport de 2:1 după volum, agitate puternic și menținute la temperatura camerei timp de $8 \div 14$ ore pentru sedimentarea completă a precipitatului – tartrat acid de potasiu. După precipitarea cristalelor, soluția este decantată și păstrată în vase închise etanș până la utilizare [130].

2.2. Metode de cercetare

Controlul tehnologic și determinarea calității vinurilor se realizează prin utilizarea metodelor instrumentale de analiză ce se bazează pe relațiile existente între proprietățile fizico-chimice și structura chimică a substanțelor constitutive.

Determinarea indicilor fizico–chimici și de calitate a vinurilor elaborate

Valoarea indicilor fizico–chimici și de calitate a vinurilor materie primă s-a realizat prin metode moderne de analiză recomandate în standardele naționale (RT nr. 708) [161] și OIV:

- Reguli de recepționare și metode de prelevare a probelor SM GOST R 51144 : 2011;
- Determinarea concentrației în masă a acizilor titrabili, conform SM GOST R 51621 : 2008;
- Determinarea concentrației alcoolice, conform SM GOST R 51653: 2010;
- Determinarea concentrației în masă a zaharurilor din musturi (prin metoda areometrică) și din vinuri (prin metoda titrării indirecte), conform GOST 13192 – 73;

- Determinarea concentrației în masă a acizilor volatili prin metoda titrării directe, conform SM GOST R 51654 : 2012;
- Determinarea concentrației în masă a dioxidului de sulf total și liber, conform SM GOST R 51823 : 2010;
- Culegeri de metode internaționale de analiză a vinurilor și musturilor (OIV);

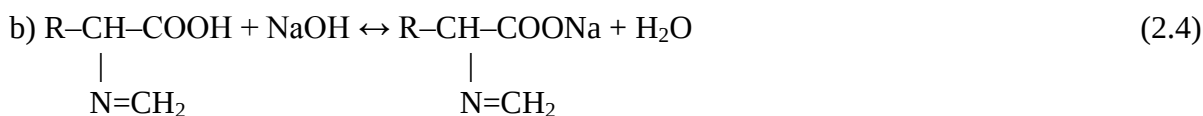
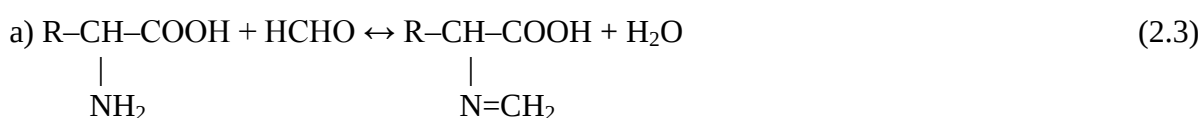
Indicii specifici determinați pe durata studiului au constituit: conținutul proteinelor, acidului tartric, ionilor de potasiu; capacitatea antioxidantă; analiza organoleptică și testele de determinare a stabilității complexe în vinurile tinere albe și roșii sunt descrise în continuare.

Determinarea potențiometrică a azotului asimilabil

Azotul din struguri este de natură minerală și organică, constituind 3 ÷ 5 % din substanța uscată. Determinarea sa cantitativă se realizează prin diferite metode, cu sensibilitate și exactitate înaltă [131], printre care:

- metoda Kjeldahl și Dumas [132];
- metoda cu formol sau Sorësen [133];
- metoda spectrofotometrică [134];
- metoda cu rășini adsorbitive [135];
- metoda enzimatică [136, 137];
- metoda electroforetică și FPLC [138];
- metoda nano-HPLC/MS [139], etc

Aprecierea conținutului de azot asimilabil din probele de vin experimentale s-a realizat prin metoda cu formol [133], bazată pe formarea bazelor Schiff de către aminoacizi cu aldehida formică. Blocarea preventivă a funcției aminice permite titrarea funcției carboxilice a aminoacizilor cu bază prin formarea sărurilor, conform ecuațiilor:



Metodologic această determinare include turnarea probei de vin cu volum de 20 ml în raport 1:1 cu apa distilată într-un pahar Berzelius și se imersează electrodul de sticlă combinat al potențiometrului (Inolab pH 7110). Inițial se determină pH-ul soluției analizate, se cuplează agitatorul magnetic și se titrează cu soluția de NaOH 0,1 N cu viteza de 5 – 7 picături per secundă pînă la valoarea pH-ului 6,8. În pahar se adaugă 10 ml formol cu pH-ul 7 și se repornește agitatorul fără a continua titrarea. După un repaus de 1 minut (timp în care formolul

reacționează cu aminoacizii și amoniu) se continuă titrarea pînă la pH-ul 9,1. Conținutul de azot aminic exprimat în mg/l în proba de vin se calculează prin expresia:

$$C_N = \frac{V_{NaOH} \cdot 1,4 \cdot K \cdot 100}{V_{al}} \quad (2.5)$$

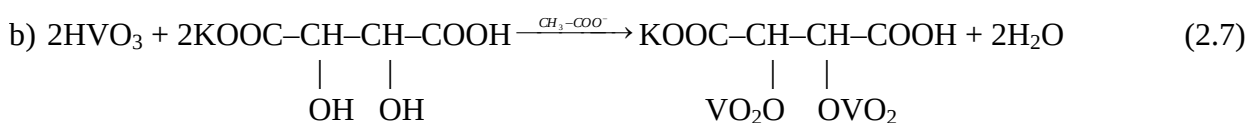
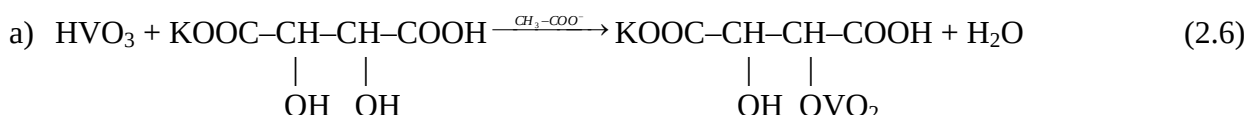
Notă: V_{NaOH} – volumul de NaOH consumat la titrare după adăugarea aldehidei formice, ml;
K – coeficient de corecție al bazei; V_{alicot} – volumul probei de vin analizat, ml.

Determinarea fotocolorimetrică a acidului tartric

Acidul tartric din vin se găsește în stare liberă și sub formă de tartrați, conținutul total al căruia poate fi determinat prin metodele:

- metoda gravimetrică cu precipitarea tartratului de calciu [140];
- metoda electroforetică și UV [141];
- metoda fotocolorimetrică cu β -naftol [142] și metavanadat de amoniu [143];
- metoda complexonometrică cu EDTA [144];
- metoda cromatografică cu fază lichidă (HPLC) [145, 146];
- metoda cromatografică cu ionizare [147], etc.

În studiile experimentale dozarea acidului tartric s-a realizat prin metoda fotocolorimetrică cu metavanadat de sodiu [143] bazată pe formarea unui amestec de mono- și diesteri de vanadiu galben-portocalii în mediu de acid acetic. Producții obținuți conform reacției de mai-jos, sunt dozați spectrofotometric în cuve de 1 cm la lungimea de undă 490 nm:



La construcția curbei de calibrare s-a folosit acid tartric chimic pur din care s-a pregătit o soluție de concentrația 1 g/l, ulterior s-a transferat cantitativ 10, 20, 30, 40 și 50 ml în 5 baloane cotate de 100 ml. În fiecare balon s-a adăugat 4 ml soluție metavanadat de amoniu 5 %, 1 ml de acid acetic glacial și s-a adus la cotă cu apă distilată. Concentrația soluțiilor pregătite a constituit 1 g/l, 2 g/l, 3 g/l, 4 g/l și 5 g/l. Soluția de analizat (vinul) s-a pregătit exceptînd adăugarea acidului tartric. Soluțiile pregătite se mențin 15 ÷ 20 minute la întuneric, se colorimetrează la 490 nm în cuve cu parcursul optic de 10 mm (spectrofotometrul T 70 UV/VIS/PG Instruments). Raportarea absorbției probei de analizat la curba de calibrare permite obținerea concentrației acidului tartric exprimată în g/l.

Identificarea fotometrică a ionului de potasiu

Determinarea concentrației în masă a ionilor de potasiu (macroelement) din vin face apel la metode chimice și fotometrice. Din practica cotidiană, determinarea cantitativă a ionilor de potasiu se poate realiza prin tehnicile spectrometriei de emisie și de absorbție atomică, cu plasmă induse prin frecvențe înalte (ICP) și descărcarea curentului continuu (DCP) într-un gaz plasmogen (frecvent utilizat este argonul) [148, 149]. În studiul experimental a fost aplicată metoda ICP cuplată cu emisie optică spectroscopică (OES) la aparatul ICPE – 9000 Schimadzy din cadrul CNVCPA. Această metodă permite dozarea concentrațiilor de masă mici ai ionilor de potasiu și este metoda de referință pentru determinarea acestui ion în vinuri. Pentru construirea curbei de calibrare s-a folosit soluția etalon de potasiu chimic pur de concentrația 100 mg/l din care s-a transferat cantitativ în 5 baloane cotate de 100 ml a câte 0, 2, 4, 6 și 8 ml, respectiv. În fiecare balon s-a adăugat 5 ml soluție model de reglare a scărilor spectrofotometrice, 2 ml soluție clorură de cesiu 5% și s-a adus la cotă cu apă distilată. Etaloanele pregătite conțin 0 mg/l, 2 mg/l, 4 mg/l, 6 mg/l și 8 mg/l, respectiv. Soluția de analizat (vinul) cele pregătite au fost absorbite direct în flacăra spectrofotometrului citindu-se valorile absorbanței la lungimea de undă 766,5 nm. Calculul rezultatului final al concentrației de masă a ionului de potasiu exprimat în mg/l constituie produsul valorii obținute din graficul liniar de calibrare și factorul de diluție al probei de vin ($F = 200$).

Determinarea capacității antioxidante prin acțiune cu ABTS•+

Capacitatea antioxidantă este generată de unii compuși fenolici (acid cafeic, acid cumaric, etc.), compuși flavonici și flavonolici prezenți în vinurile albe și roșii [150]. Metodele existente în literatura de specialitate sunt axate pe metoda spectrofotometrică cu TROLOX (acidul 6-hidroxi-2,5,7,8-tetrametilcroman-2-carboxilic) [151, 152] și cu cation-radical ABTS•+ (2,2-azino-bis-3-etilbenzotiazolin-6-sulfon) [153, 154]. Estimarea capacității antioxidante a probelor de vin s-a realizat prin metoda spectrocrometrică cu ABTS•+ [153]. Aceasta se bazează pe studiul cineticii reacției de obținere a radicalului liber și modului de inhibare, la adăugarea unui compus antioxidant cărui îi este evaluată puterea antioxidantă. În calitate de echivalent se utilizează Troloxul, echivalent cu tocoferolul după activitatea antioxidantă și radicalică. Radicalul ABTS•+ este generat prin oxidarea 7 mM soluție ABTS cu 2,45 mM persulfat de potasiu (1:1). Reacția de formare decurge la întuneric, la temperatura camerei timp de cel puțin 12 ÷ 16 ore și cu o absorbanță stabilă de $0,7 \pm 0,02$ unități absorbitive la 734 nm.

Amestecul reagent se compune din 0,3 ml soluție vin și 2,7 ml soluție ABTS•+. Procesul de decolorare decurge la temperatura camerei timp de 6 minute, după care se măsoară absorbanta și procentual de inhibiție a probei se calculează conform expresiei următoare. Rezultatele coeficientului η_{inhib} se exprimă în mM Trolox/g substanță activă în baza curbei de calibrare [155]:

$$\eta_{inhib} = \frac{(A_{\tau 0} - A_{\tau 6})}{A_{\tau 0}} \cdot 100 \% \quad (2.8)$$

Notă: $A_{\tau 0}$ – absorbanta la 734 nm a soluției ABTS•+; $A_{\tau 6}$ – absorbanta după reacție;

Aprecierea senzorială a vinului

Proprietățile senzoriale sunt unul dintre cei mai importanți factori de analiză a unui produs alimentar și alcoolic. Fiindcă, primul contact al consumatorului cu produsul se efectuează pe cale senzorială și în consecință proprietățile senzoriale dețin rolul primordial în selectarea și decizia de cumpărare a acestuia. Analiza senzorială face parte din ansamblul metodelor analitice moderne ce permit efectuarea unei evaluări reale a calității produselor alimentare, evaluare ce nu poate fi realizată prin aplicarea metodelor fizico-chimice și microbiologice. Examinarea senzorială a vinului include 3 etape esențiale care au rolul de a aprecia vizual, olfactiv și gustativ anumite caracteristici ale vinurilor [156 – 158].

Probele de vin experimental au fost testate organoleptic la diferite etape de producere și la finalul stabilizării complexe de către un juriu de 20 degustători cu vârsta medie de 32 ani. Desfășurarea degustațiilor s-a efectuat cu respectarea exigențelor de organizare și petrecere a analizei senzoriale. Pe durata analizelor senzoriale au fost aplicate următoarele metode analitice și afective:

- testul comparațiilor în perechi;
- analiza profilului de aromă;
- testul în triunghi;
- analiza descriptivă a intensității în timp;
- testul duo-trio;
- profilarea cu alegere liberă, etc.
- analiza descriptivă cantitativă;

Observațiile și constatările realizate de către degustători au fost consemnate în fișe de notare cu scara de 10 puncte. În baza rezultatelor obținute s-au calculat parametrii specifici ai probelor de vin [159], s-au formulat concluzii privind vinurile analizate din perspectiva conformității, tipicității, clasamentului, duratei de persistență a senzațiilor gustative, impresiei generale și preferințelor proprii ale degustătorilor.

Determinarea stabilității complexe a vinului

Analiza vinului se începe cu examinarea preliminară a acestuia, iar în funcție de constatările rezultate se decide amploarea investigațiilor chimice și microbiologice necesare de efectuat. Astfel că, testele preliminare realizate asupra probelor de vin experimentale au fost [14, 160]:

- testarea rezistenței oxidative la aer;
- testarea comportării la frig;
- testarea comportării la cald cu tanin;
- testarea microbiologică în aer și etuvă;
- testarea stabilității metalice și cristaline;
- testarea conductometrică față de ioni de potasiu și calciu;
- testarea stabilității la administrarea alcoolului etilic absolut (1,5 % vol.), etc.

Stabilitatea complexă a probelor de vin a fost verificată prin două teste de stabilitate coloidală și trei teste de stabilitate cristalină, a căror esență și metodică este redată în continuare.

▪ **Testul cu tanin la cald** determină nivelul de instabilitate coloidală ireversibilă la administrarea soluției de galotanin 25 % în proba de vin în raport de 1:20. Amestecul obținut se agită energic, se menține în baie de apă la temperatura de $70 \div 85$ °C, timp de 15 minute după care se răcește pînă la temperatura camerei și se concluzionează asupra rezultatului testului, astfel că, tulburarea probei confirmă instabilitatea coloidală ireversibilă [14].

▪ **Testul la refrigerare** denotă succesibilitatea probei de a forma tulburări coloidale la temperatura de minus 3,5 °C și care sunt reversibile la temperatura camerei. Proba de vin preventiv filtrată în volum de 20 ml se plasează la temperatura de $-3,5$ °C timp de $2 \div 3$ zile, iar la expirarea duratei se evaluează reversibilitatea tulburărilor coloidale parvenite. Testul este apreciat ca pozitiv în cazul reversibilității totale și negativ cu aprecierea microscopică a tulburărilor produse, în caz contrar.

▪ **Testul minicontact** permite estimarea stabilității cristaline în timp a vinurilor. Inițial se măsoară conductivitatea probei de vin răcită la 5 °C, se administrează 10 g/l cristale THK, se menține la această temperatură timp de 2 ore cu agitare periodică. La finele duratei se măsoară conductivitatea finală fără agitare sau încălzire preventivă a vinului. Conform cerințelor de stabilitate cristalină în vinurile stabile diferența dintre conductivitățile determinate nu trebuie să depășească valoarea de 50 μ S/cm, în caz contrar precipitățile cristaline sunt posibile [160].

▪ **Testul cu alcool absolut** (metoda J. Perin) determină nivelul de instabilitate cristalină la administrarea 1,5 % vol. alcool absolut.

Amestecul obținut este menținut 4 zile la temperatura de minus $4 \div 5$ °C, după care vizual se determină prezența sau absența cristalelor tartrice pe fundul vasului. Examinarea microscopică a cristalelor rezultate permite determinarea sărurilor precipitate în proba de vin [14].

▪ **Calcularea temperaturii de saturație** în baza modificării conductivității vinului la temperatura de $18 \div 20$ °C. Inițial se măsoară conductivitatea, se administrează 5 g cristale THK, se omogenizează intens iar după $5 \div 7$ minute se măsoară conductivitatea finală a probei fără agitare preventivă [162]. Expresia utilizată la calculul temperaturii de saturație (T_{sat}) exprimat în grade celsius este:

$$T_{sat} = T - \frac{CF_2 - CF_1}{33} \quad (2.9)$$

Notă: T – temperatura probei în limitele $18 \div 20$ °C; CF_1 și CF_2 – conductivitatea inițială și respectiv finală a probei, $\mu S/cm$;

Conform cerințelor de stabilitate a vinurilor, valoarea T_{sat} pentru vinurile tinere albe nu trebuie să depășească limitele $10 \div 12$ °C, pentru cele roșii valoarea de 14 °C. La valori ale T_{sat} cuprinse între $12 \div 16$ °C în vinurile albe și $14 \div 18$ °C în cele roșii se recomandă administrarea acidului metatartric sau carboximetilcelulozei (cu rol de inhibitori ai procesului de cristalizare tartrică) înainte de îmbuteliere pentru asigurarea stabilității cristaline de durată a acestora [98].

▪ **Calcularea gradului de instabilitate tartrică** se realizează asemeni metodicii de determinare a temperaturii de saturație doar că temperatura este de -5 °C. În proba de vin răcită la -5 °C se măsoară conductivitatea inițială, se administrează 5 g THK cristalin, se omogenizează intens iar după 15 minute se măsoară conductivitatea finală fără agitarea preventivă [99]. Calculul gradului de instabilitate tartrică se realizează prin expresia:

$$GIT = \frac{CF_1 - CF_2}{CF_1} \cdot 100 \% \quad (2.10)$$

Notă: T – temperatura probei, °C; CF_1 și CF_2 – conductibilitatea inițială și respectiv finală a probei, $\mu S/cm$;

Estimarea stabilității cristaline se realizează prin monitorizarea capacității conductive (conductivitatea) a vinului ce este determinată preponderent de excesul tartratului acid de potasiu [160]. Această capacitate se reduce pe măsura creșterii cristalelor tartrice iar în studiul experimental realizat s-a măsurat cu ajutorul conductometrului Inolab Cond 7310.

2.3. Metode de prelucrare a datelor experimentale

Rezultatele experimentale obținute au fost prelucrate după metode diferite în dependență de compartimentul din care fac parte acestea, printre care numim: sorbția chimică, termodinamica, cinetica, prelucrarea statistică și modelarea matematică.

Prelucrarea datelor experimentale obținute la stabilizarea coloidală a vinurilor tinere

Procesul de adsorbție a proteinelor de către adsorbanții solizi poate fi descris prin parametrul cantitatea adsorbită q (mg/g) și randamentul de adsorbție η (%). Expresiile folosite la calcularea acestor parametri sunt [80]:

$$q = \frac{(C_0 - C_f) \cdot V_{pr}}{C_b \cdot V_b} \quad (2.11)$$

$$\eta = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \cdot 100 \% \quad (2.12)$$

Notă: C_0 și C_f – concentrația inițială și respectiv finală a proteinelor, mg/l; V_{pr} – volumul probei analizat, ml; C_b – concentrația suspensiei de bentonită, g/l; V_b – volumul suspensiei de bentonită administrat, ml.

Stabilirea modelului de izoterme potrivit procesului examinat este o etapă importantă a studiului științific. Izotermele de adsorbție descriu modul în care moleculele adsorbite sunt distribuite între faza lichidă și cea solidă în momentul atingerii stării de echilibru a procesului [163]. Analiza datelor experimentale s-a realizat în vederea verificării diferitor modele a izotermelor de sorbție și argumentării modelului ce descrie cel mai bine procesul de adsorbție a proteinelor.

Identificarea mecanismelor de adsorbție a proteinelor de către bentonită s-a realizat pe baza izotermelor de adsorbție care descriu relația dintre cantitatea de substanță sorbită la o anumită temperatură și concentrația restantă în soluție. Acest proces în probele de vin a fost realizat prin verificarea izotermelor de tip Freundlich și Langmuir [33-37]. Izoterma de tip Freundlich descrie sorbția pe suprafețe energetic heterogene cu interacții între moleculele sorbite iar centrii cu afinitate mare sunt ocupați primii. Procesul de adsorbție descris de această izotermă este non-ideal și nerestricționat de formarea monostratului de molecule adsorbite pe suprafața sorbantului, descris sub forma expresiei:

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_f \quad (2.13)$$

Notă: K_F – constanta de echilibru Freundlich; $1/n$ – parametrul empiric de heterogenitate a suprafeței, ce variază între 0 și 1 (cu cât valoarea $1/n$ se apropie de zero, cu atât suprafața este mai heterogenă) [31, 33].

Dependența de temperatură a procesului de sorbției este explicată prin izoterma de tip Langmuir, adecvată suprafețelor omogene energetice însoțite de producerea unei reacții ca urmare a procesului de sorbție [32, 164]. Ecuația Langmuir descrie legătura dintre numărul centrilor activi ai suprafeței de adsorbție și presiune la interfața lichid-solid prin expresiile:

$$q = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_f}{1 + K_L \cdot C_f} \quad (2.14)$$

$$\frac{C_f}{q} = \frac{C_f}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_L} \quad (2.15)$$

Notă: K_L – constanta Langmuir asociată energiei libere de adsorbție, l/mg; q_m – cantitatea maximală adsorbită la ocuparea unui strat monomolecular pe suprafața adsorbantului, (mg/g).

Inversare și liniarizarea ecuației 2.14 sub forma 2.15 permite obținerea valorilor parametrilor q_m și $1/q_m \cdot K_L$ a procesului prin metoda celor mai mici pătrate. Modelarea cinetică a procesului de adsorbție s-a realizat prin utilizarea cantității optime de substrat la determinarea ordinului de reacție. Ecuațiile în forma liniară aplicate la calcularea ordinului cinetic al procesului de adsorbție a proteinelor sunt:

a) modelul Lagergren (reacție de ordinul pseudo-unu)

$$\ln(q_f - q) = \ln q_f - k_1 \tau \quad (2.16)$$

b) modelul Ho și McKay (reacție de ordinul pseudo-doi)

$$\frac{\tau}{q_f} = \frac{1}{k_2 q_f^2} + \frac{1}{q_f} \cdot \tau \quad (2.17)$$

Notă: q_f , q – cantitatea de proteină adsorbită la finele procesului și la timpul τ , mg/g; k_1 – constanta de viteză a adsorbției conform reacției de ordinul pseudo-unu, 1/min; τ – timpul procesului de sorbție, min; k_2 – constanta de viteză a adsorbției conform reacției de ordinul pseudo-doi, g/mg·min;

Regresia liniară a acestor modele cinetice s-a folosit pentru determinarea modelului ce descrie mai bine procesul de adsorbție studiat prin intermediul coeficienților de determinare (R^2).

Prelucrarea datelor experimentale obținute la stabilizarea cristalină a vinurilor tinere

Orice sistem chimic evoluează spre un echilibru dinamic, în care sunt prezenți atât reactanții cât și produșii fără tendință de a se mai modifica în continuare. Pe durata stabilizării tartrice în sistemul studiat se petrece reacția cinetică de ordinul doi dintre elementele constitutive, descrisă în forma ionică redusă:



Pentru elucidarea tipului de proces ce se petrece pe durata reacției 2.18 s-a calculat variația parametrilor de stare: entalpia (ΔH°) [165], energia Gibbs (ΔG°), entropia (ΔS°) și logaritmul constantei de echilibru [166] prin expresiile:

$$\Delta H^\circ = \frac{RT_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \frac{K_2}{K_1} \quad (2.19)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{eq} \quad (2.20)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (2.21)$$

$$\ln K_{eq} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.22)$$

Notă: ΔH° , ΔG° – entalpia și energia Gibbs, J/mol; ΔS° – entropia, J/mol·K; K_{eq} – constanta de echilibru; R – constanta universală a gazului ideal, 8,314 J/mol·K; T – temperatura absolută la care decurge procesul, K.

Parametrii Arrhenius ai reacției 2.18 s-au determinat din forma liniară a ecuației logaritmice Arrhenius [80, 167] sub forma:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.23)$$

Notă: k – constanta de viteză, 1/h; A – factorul de frecvență, 1/h; E – energia de activare, J/mol;

Prelucrarea statistică și modelarea matematică a rezultatelor experimentale

Rezultatele experimentale au fost supuse unui studiu matematic prealabil pentru a exclude rezultatele cu eroare accidentală și cele cu nivel mare de incertitudine [168, 169]. În acest scop au fost efectuate câte 3 – 4 măsurări paralele, rezultatele au fost supuse prelucrării statistice dispersionale și corelative prin calcularea parametrilor incluși în Tabelul 2.3.

Prelucrarea statistică a rezultatelor s-a efectuat prin programele MS Excel și Anova al PC cu pragul semnificației statistice de $p < 0,05$ iar pentru stabilirea gradului de conformitate a rezultatelor experimentale s-a folosit testul Q. Ecuația globală a efectului simultan al factorilor selectați asupra parametrului rezultatant (Y) s-a constituit prin utilizarea modelului statistic de interdependență în forma [173]:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i,j=1}^n \beta_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \dots + \sum_{z=1}^n \beta_{iz} X_z^N \quad (2.24)$$

Notă: y – răspunsul estimat; X_1, X_j, X_z – factori determinanți ai variației; n – numărul total de variabile; $\beta_i, \beta_{ij}, \beta_{ii}, \beta_{iz}$ – coeficienți de regresiune care caracterizează efectele liniare, pătrate, etc. de interacțiune a factorilor.

Tabelul 2.3. Parametrii matematici și statistici calculați în baza rezultatelor experimentale.

Nr. crt.	Denumirea parametrului	Formula de calcul a parametrului	Referința bibliografică
1.	Media aritmetică	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$	[170]
2.	Dispersia de selecție	$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}$	[171]
3.	Dispersia remanentă de selecție	$S_{rem}^2 = \frac{n}{f} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2$	[171, 172]
4.	Eroarea probabilă a valorii medii măsurate	$\Delta \bar{x} = t_{n-1, \alpha} \frac{S}{\sqrt{n}}$	[170]
5.	Intervalul de încredere	$x = \bar{x} \pm \Delta \bar{x}$	[172]
6.	Coeficientul de determinare	$R^2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^n (\bar{y} - y_i)(\bar{x} - x_i) \right)^2}{\sum_{i=1}^n (\bar{y} - y_i)^2 \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}$	[171]
7.	Coeficientul de corelare Pearson	$R = \frac{\sum_{i=1}^n (\bar{y} - y_i)(\bar{x} - x_i)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{y} - y_i)^2 \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}}$	[171 – 173]

Notă: x_i, y_i – variabile ale seriilor; n – numărul de repetări; f – grade de libertate; S – dispersia; α – probabilitatea testului; $t_{n-1, \alpha}$ – coeficientul Student

Verificarea modelului matematic la similitudine cu rezultatele experimentale s-a efectuat conform criteriului statistic Fisher potrivit căruia ecuația de regresie matematică are sens când dispersia medie a parametrului la ieșire (S^2) este mai mare decât dispersia remanentă (S_{rem}^2).

2.4. Concluzii la capitolul 2

Prezentul capitol descrie metodica efectuării cercetărilor științifice și metodelor utilizate din cadrul tezei în vederea elucidării veridicității ipotezelor și rezultatelor obținute. Metodologia selectată reprezintă un ansamblu de metode tradiționale și moderne de analiză ce s-au îmbinat reciproc și adecvat în realizarea cercetărilor.

Conform rezultatelor incluse în capitolul dat s-a realizat:

- ❖ adaptarea metodologiei de studiu experimental în procesul de stabilizare complexă a vinurilor tinere;
- ❖ selectarea metodelor specifice la determinarea indicilor fizico-chimici, microbiologici și de stabilitate în vinurile tinere;
- ❖ descrierea proceselor ce se petrec în sistemul real prin modelul izotermelor de adsorbție (izotermele de tip Langmuir și Freundlich) și investigărilor cinetice (modelelor pseudo-cinetice de ordinul I, de ordinul II) care permit identificarea tipului, naturii și parametrilor specifici ai acestora;
- ❖ calcularea parametrilor termodinamici și cinetici în procesul de sorbție a proteinelor și precipitare a tartratului acid de potasiu precizează natura acestor procese, factorii delimitanți și eficiența comparativă a procedeelor aplicate;
- ❖ constatarea celui mai oportun tip de cercetare ce include studiul influenței metodelor de obținere și stabilizare, temperaturii de tratare a vinurilor tinere asupra parametrilor fizico-chimici și de stabilitate. Metodologic selectarea corectă a operațiunilor tehnologice realizate permite reducerea concentrației acidului tartric și ionilor de potasiu, păstrarea la nivel maxim a valorilor biologice, caracteristicilor organoleptice și indicilor de calitate a vinurilor tinere elaborate;
- ❖ utilizarea complexă a metodelor de cercetare îmbinată cu prelucrarea statistică și modelarea matematică a rezultatelor experimentale permit generalizarea rezultatelor, analiza complexă, formularea concluziilor și propunerilor pentru implementarea ulterioară în practica oenologică a acestora.

III. INFLUENȚA TRATĂRILOR TEHNOLOGICE ASUPRA STABILITĂȚII COMPLEXE A VINURILOR TINERE

În acest capitol sunt prezentate rezultatele referitoare la influența tratamentelor pre-fermentative și de condiționare a vinurilor tinere asupra stabilității complexe a acestora. Studiul experimental realizat a permis identificarea mecanismelor și modelelor cinetice în procesul de adsorbție a proteinelor de către bentonită, studiul termodinamic și cinetic al procesului de precipitare a tartratului acid de potasiu în vinurile stabilizate complex prin 3 procedee tehnologice la diferite temperaturi. Studiul realizat a fost determinată de cerințele majore față de această categorie de vin prin păstrarea stabilităților fizico-chimice și microbiologice [14, 48].

3.1. Influența tratamentelor pre-fermentative și a procesului de macerare – fermentare asupra stabilității complexe a vinurilor tinere

Vinificația contemporană direcționează tehnologiile de producere a vinurilor tinere spre limitarea accesului de oxigen în vin – factor determinant al viitoarelor tulburări și oxidări ale acestuia [174]. Prin selectarea corectă a operațiunilor tehnologice realizate este posibilă modelarea valorică a parametrilor: culoare, extractivitate, capacitate reducătoare, conținut al substanțelor determinante ale stabilității complexe în vinurile tinere [53].

În vederea minimizării influenței factorilor determinativi ai stabilității complexe, elucidată în capitolul 1 (compartimentul 1.3.2), operațiunile tehnologice pre-fermentative studiate au inclus: criomacerarea mustuielii din strugurii albi, macerarea carbonică a strugurilor roșii integri, administrarea unui preparat enzimatic în mustuiala strugurilor roșii, cleirea cu bentonită și gelatină a vinurilor. În sezonul vitivinicol 2013 – 2014 au fost elaborate și produse mostre de vinuri din struguri albi Chardonnay, Pinot Blanc și roșii Pinot Noir, Merlot cultivați în zona centrală a Republicii Moldova. Etapele tehnologice realizate, conținutul adjuvanților oenologici administrați în fiecare lot de vin experimental sunt descrise în Tabelul 3.1. Descrierea succintă a schemelor tehnologice aplicate la producerea vinurilor este redată în continuare:

Schema clasică de vinificare a strugurilor (Schema I) în rezervoare de inox prevede: sulfizarea, desciorchinarea și zdrobirea strugurilor albi și roșii, presarea mustuielii din struguri albi și macerarea-fermentarea celei din struguri roșii la temperatura de $20 \div 25$ °C în prezența levurilor seci active (30 g/100 kg mustuială) cu remontare periodică până la finalizarea fermentației alcoolice. Ulterior se realizează scurgerea și presarea mustuielii cu sulfitare și vehiculare la limpezire.

Schema de vinificare a strugurilor albi prin criomacerare (Schema II) include: deschiorchinarea și zdrobirea strugurilor, administrarea bentonitei (0,3 g/kg) și anhidridei

sulfuroase (30 mg/l) [175, 176]. Mustuiala s-a refrigerat pînă la temperatura de $5 \div 10$ °C și s-a crio-menținut timp de 18 ore, ulterior s-a scurs și presat cu vehicularea mustului fermentativ în vasele de fermentare în care s-au administrat levuri seci active pentru eficientizarea fermentației alcoolice.

Schema de vinificare a strugurilor roșii prin macerație carbonică (Schema III) necesită: macerarea intracelulară a strugurilor întregi sub compresiune de CO₂, în prezența levurilor selectate [177] Fermol-Rouge, timp de 5 zile la temperatura de 20 °C cu remontarea periodică a bobîțelor prin partea superioară a vasului de inox de tip „Eurica”. Finele macerației carbonice a constituit culoarea cărămizie a bobîțelor și decolorarea parțială sau totală a pielîței de pe bobîțe. Ulterior strugurii fermentați au fost presați, asamblate fracțiile și vehiculate la post-fermentarea alcoolică a mustului fermentativ.

Tabelul 3.1. Descrierea operațiunilor tehnologice aplicate la producerea vinurilor examinate.

Nr. crt.	Tipul vinului produs	Schemele tehnologice de procesare a strugurilor	Conținutul anhidridei sulfuroase totale, ± 1 mg/l
1.	Vin alb sec Chardonnay	Schema I de vinificare – Metoda clasică	126
		Schema II de vinificare – Criomacerarea strugurilor albi	107
2.	Vin alb sec Pinot Blanc	Schema I de vinificare – Metoda clasică	120
		Schema II de vinificare – Criomacerarea strugurilor albi	100
3.	Vin rosu sec Pinot Noir	Schema I de vinificare – Metoda clasică	150
		Schema III de vinificare – Macerația carbonică a strugurilor roșii	102
4.	Vin roșu sec Merlot	Schema III de vinificare – Macerația carbonică a strugurilor roșii	112

La finisarea fermentației alcoolice ($7 \div 8$ zile) cele 7 loturi de vin au fost limpezite, separate de pe sedimentul de drojdie, vehiculate la odihnă ($7 \div 10$ zile) și tratate complex la rece. În loturile de vin inițial și pe durata operațiunilor tehnologice au fost monitorizați parametrii fizico-chimic și cei specifici, valorile inițiale și finale ale acestora sunt incluse în Anexele 10 și 11. Probele de vin alb și roșu obținute prin metoda clasică de vinificare (Schema I) au servit ca martor în studiul realizat. Conform datelor prezentate în Anexele 10 și 11 rezultatele cele mai semnificative s-au obținut la utilizarea criomacerăției și macerației carbonice. Vinurile albe realizat prin Schema II

se caracterizează prin valori mai reduse ale parametrilor analizați în proporție de $8 \div 14 \%$ față de probele martor, exceptând conținutul în masă a zahărului rezidual care s-a mărit cu $14 - 25 \%$. Macerația intracelulară sub compresiune de CO_2 a bobîțelor roșii a determinat obținerea unor vinuri cu nivel scăzut al acidității și intensității culorante, dar mai extractive cu o aromă distinctă și o catifelare plăcută. Aplicarea schemelor tehnologice II și III permite reducerea în proporție de $8 \div 30 \%$ a conținutului de proteine și polifenolilor, ionilor minerali și acidului tartric. În plan organoleptic, vinurile date au fost apreciate de degustători cu punctaj cuprins în limite 7,8 și 8,4.

Conform rezultatelor prezentate în Figura 3.1 reducerea parametrilor specifici în vinul roșu a fost mai mare în comparație cu cel alb. Procentual, diminuarea conținutului de acid tartric a constituit 14,12 % pentru vinul alb produs prin schema II și 11,9 %, cel roșu produs prin schema III, iar concentrația de masă a ionilor de potasiu s-a redus cu 8,7 % și respectiv 26,6 % la aceste probe. Administrarea bentonitei și realizarea tratamentelor pre-fermentative a determinat diminuarea conținutului de proteine cu 20,8 % în vinul alb și cel al fenolilor cu 31,71 % în cel roșu comparativ cu probele martor.

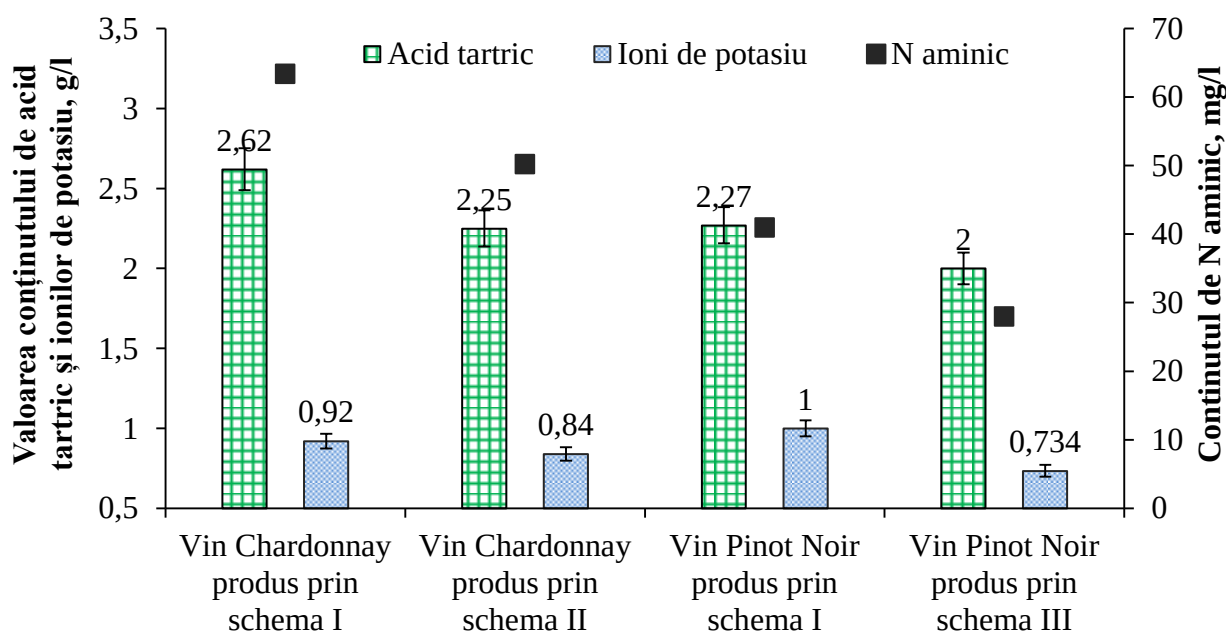


Fig. 3.1. Valoarea parametrilor specifici în dependență de schema tehnologică aplicată la producerea vinului.

În vederea elucidării influenței procesului de enzimare asupra parametrilor fizico-chimici și specifici ai vinurilor, în sezonul vitivinicol 2014 în probele de vin Merlot și Pinot Noir a fost administrat preparatul enzimatic Lafase®he-grand-cru (pectinaze și β -glucosidaze) în doză de 4 g/100 kg mustuială. Utilizarea acestui preparat ce conține enzime pectolitice și glucosidazice (Figura 3.2) pe parcursul procesului de macerare-fermentare a contribuit la creșterea intensității colorante, conținutului de polifenoli și antociani totali cu $15 \div 20 \%$ față de probele martor.

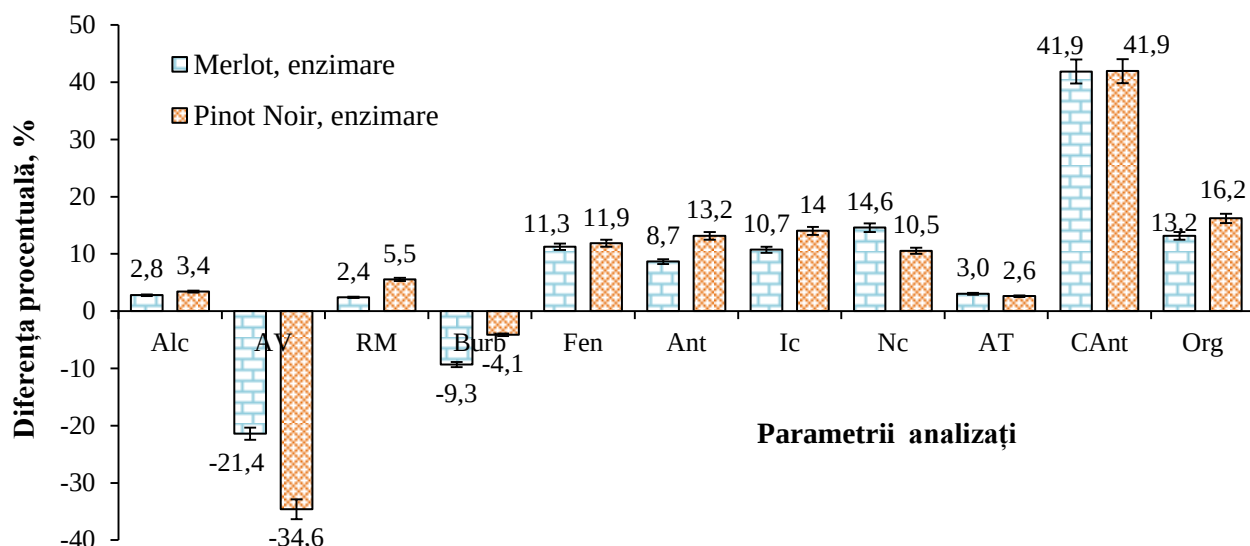


Fig. 3.2. Diferența procentuală a valorilor indicilor specifici în vinurile roșii raportate la proba de control fără enzimare, anul recoltei 2014.

Notă: Alc – titrul alcoolic volumic; AV – aciditatea volatilă; RM – randamentul de must; Burb – conținutul de burbă; Fen – conținutul substanțelor fenolice; Ant – conținutul de antociani; Ic – intensitatea colorantă; Nc – nuanța culorii; AT – aciditatea totală; Cant – capacitatea antioxidantă totală; Org – aprecierea organoleptică.

Efectul dat este asociat acțiunii enzimelor pectolitice din preparat asupra protopectinelor și pectinelor din peretele celular al bobitei determinând reducerea conținutului de burbă cu 4,1 % în vinul Pinot Noir și cu 9,3 % în cel Merlot. Al doilea component al preparatului enzimatic β -glucosidaza a generat majorarea aromelor varietale și a celor volatile (acțiune asupra precursorilor aromatici ca heterozidele terpenice și polifenolice). Reducerea maximală de 21,4 și 34,6 % a indicelui aciditatea volatilă a fost determinată de inactivarea enzimelor oxidative endogene din struguri, astfel, confirmă constatările realizate de Ugliano M. (2009) [178].

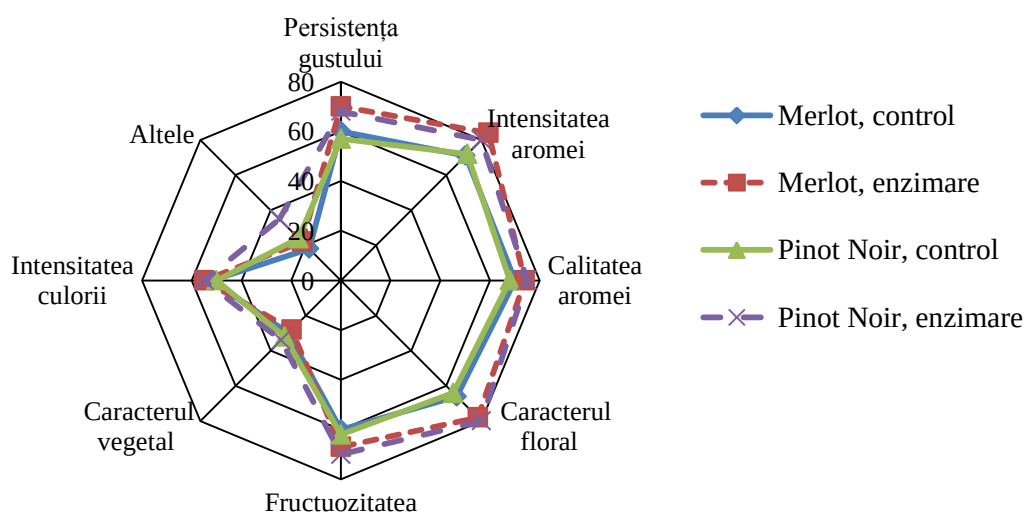


Fig. 3.3. Diagrama radar al profilului senzorial al vinurilor roșii.

Influența preparatului enzimatic administrat s-a studiat și în plan organoleptic (Figura 3.3), determinînd o creștere a parametrilor senzoriali în medie cu 15 % față de probele martor. Vinurile tratate cu preparatul enzimatic au prezentat arome florale și fructuozitate pronunțată, iar în cazul vinului Merlot efectul a fost maximal prin nuanțe vegetale reduse și culoare intensă.

Generalizînd, regimul optim de procesare a strugurilor include aplicarea criomacerației în strugurii albi, macerației carbonice în strugurii roșii și relevarea aromelor specifice vinului tînăr la administrarea preparatului enzimatic La Fase-Grand Cru.

3.2. Impactul agenților de cleire asupra conținutului de substanțe coloidale din vinuri

Conținutul proteinelor și substanțelor fenolice din vinurile tinere sunt unii din factorii determinanți ai stabilității coloidale a acestora elucidați din literatura de specialitate. Cleirea vinurilor cu adjuvanți oenologici constituie procedeul cel mai aplicat în vederea stabilizării coloidale a acestora. Mecanismul de acțiune este flocularea reciprocă a coloizilor cu sarcină opus urmată de sedimentarea agregatelor electroneutre și macromoleculare formate [179]. Studiul influenței diferitor substanțe de cleire asupra componentei fizico-chimice și stabilității coloidale a vinurilor tinere seci, a fost efectuat prin cleirea loturilor experimentale cu adjuvanți de origine organică (gelatina) și minerală (bentonita). Dozele administrate au fost stabilite pe bază de microprobe [180] și în condițiile stabilite de instrucțiunile tehnologice de ramură [91, 92]. Substanțele utilizate s-au selectat în dependență de tipul vinului și compoziția fizico-chimică a acestuia, fiind conforme Codului Internațional al Practici Oenologice și regulamentelor CE.

În procesul de cleire a vinurilor albe Chardonnay și Pinot Blanc s-au studiat următorii factori: tipul bentonitei utilizate (2 tipuri de bentonită sodică, un tip de bentonită calcică și un produs comercial mixt *Microcol*) și doza administrată ($0 \div 1200$ mg/l). Probele de vin roșu Pinot Noir și Merlot s-au tratat cu gelatina de tip *Pulviclar S* în doze cuprinse între $0,25 \div 0,6$ g/hl. Temperatura de cleire a vinurilor a constituit $18 \pm 1^\circ\text{C}$, după cleire probele de vin au fost filtrate prin filtru carton cu diametrul porilor de $0,8\ \mu\text{m}$. Criteriul principal al stabilității coloidale a vinurilor, a fost gradele de limpiditate și de stabilitate determinate în baza rezultatelor testelor specifice (testul la refrigerare și cel cu tanin la cald).

În procesul de studiu al celor 4 probe de bentonită examinate, indicele de control a limpidității vinului a constituit turbiditatea (turbidimetrul Inolab 7710), care valoric trebuie să se încadreze în limitele $2 \div 3$ UNT (unitate nefelometrică de turbiditate, $1\ \text{UNT} = 1\ \text{mg SiO}_2/\text{l}$ lichid). Variația turbidității vinului Chardonnay în funcție de concentrația și tipul suspensiei de bentonită administrată este prezentată în Figura 3.4.

Valoarea turbidității vinului alb descrește polinomial cu creșterea concentrației bentonitei administrate în probă și prezintă valori minime la preparatul Microcol și bentonita sodică activată. Analiza reprezentărilor denotă reducerea valorică maximală pentru bentonita sodică activată, urmată de produsul mixt Microcol și minimală pentru bentonita calcică la concentrația de 900 mg/l a acestora.

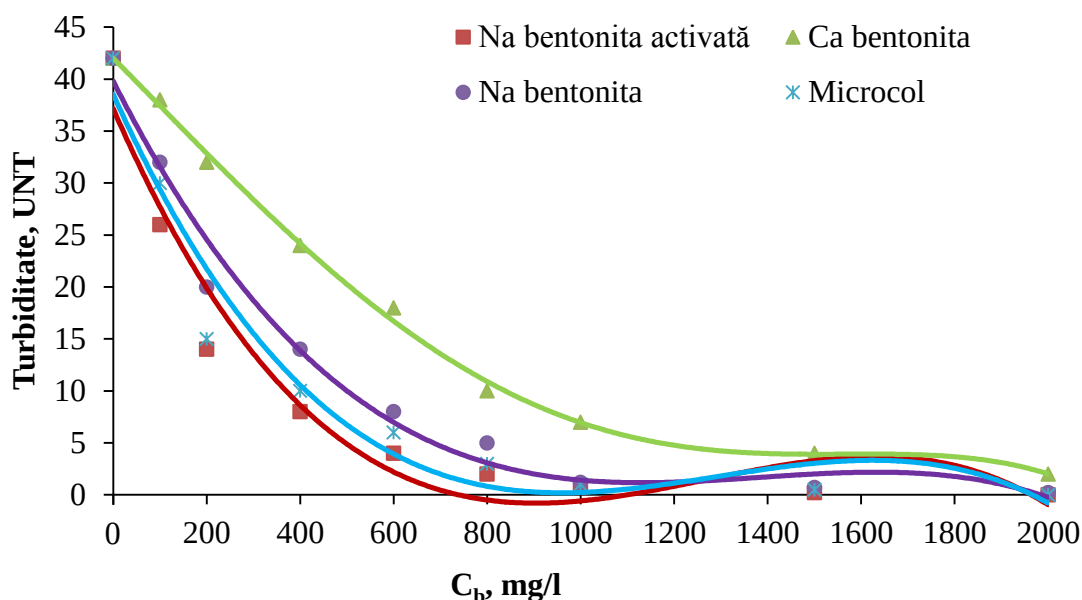


Fig. 3.4. Evoluția turbidității vinului Chardonnay în dependență de doza și tipul bentonitei administrate.

La concentrații mai mari a adsorbantului eficiența procesului devine constantă pentru cele 4 probe de bentonită utilizate, fapt generat de reducerea afinității bentonitei față de proteine [181].

Concentrația proteinelor restante în proba de vin alb Chardonnay în funcție de aceiași factori este reprezentată în Figura 3.5. Conform reprezentării conținutul acestor proteine se reduce concomitent cu majorarea dozei de bentonită administrată. Această dependență majoră se menține pînă la doza de bentonită de 750 mg/l iar după acest interval se atenuează la fiecare 150 mg/l conținutul proteinelor cu $1 \div 1,5$ mg/l.

Respectînd condițiile de cleire a vinurilor albe și rezultatele obținute, în baza testului de determinare a stabilității proteice (testul cu tanin la cald), din cele 4 tipuri de bentonită examinate, bentonita sodică activată a fost selectată pentru cleirea vinurilor albe tinere și pentru studiul ulterior al procesului de adsorbție a proteinelor din acestea. Evoluția conținutului de proteine și intensității cromatice a probei tratate cu această bentonită sunt incluse în Figura 3.6. Nivelul de reducere a conținutului de proteine în proba examinată se include în intervalul $5,7 \div 19,3$ % iar intensitatea colorantă în limitele $0,04 \div 0,06$ unități, în intervalul de concentrație a bentonitei administrate.

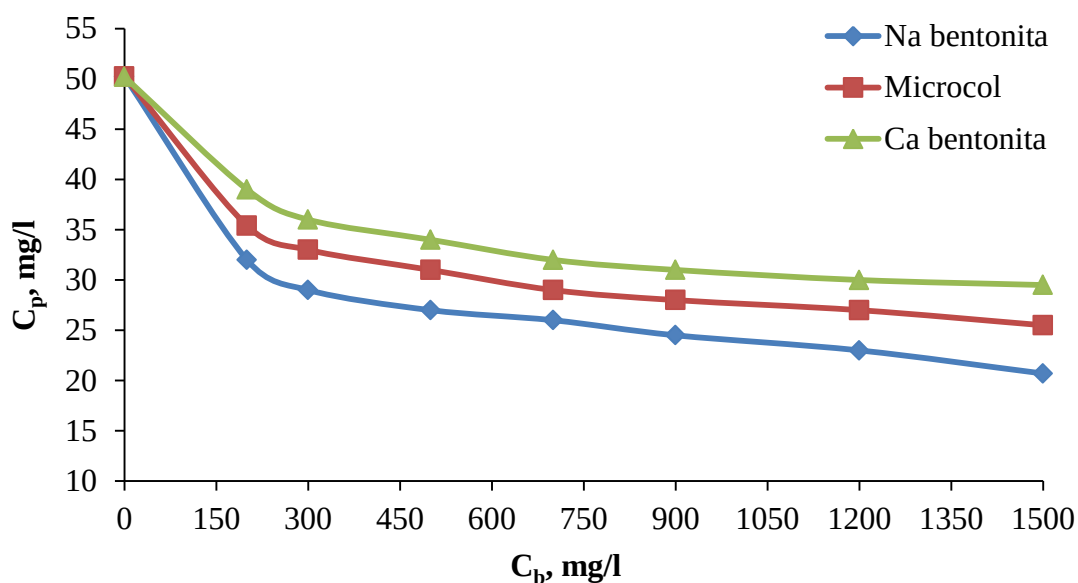


Fig. 3.5. Variația concentrației de proteine restante în vinul Chardonnay în dependență de doza și tipul bentonitei administrate ($C_o = 50,24$ mg/l proteine; $\tau = 60$ min).

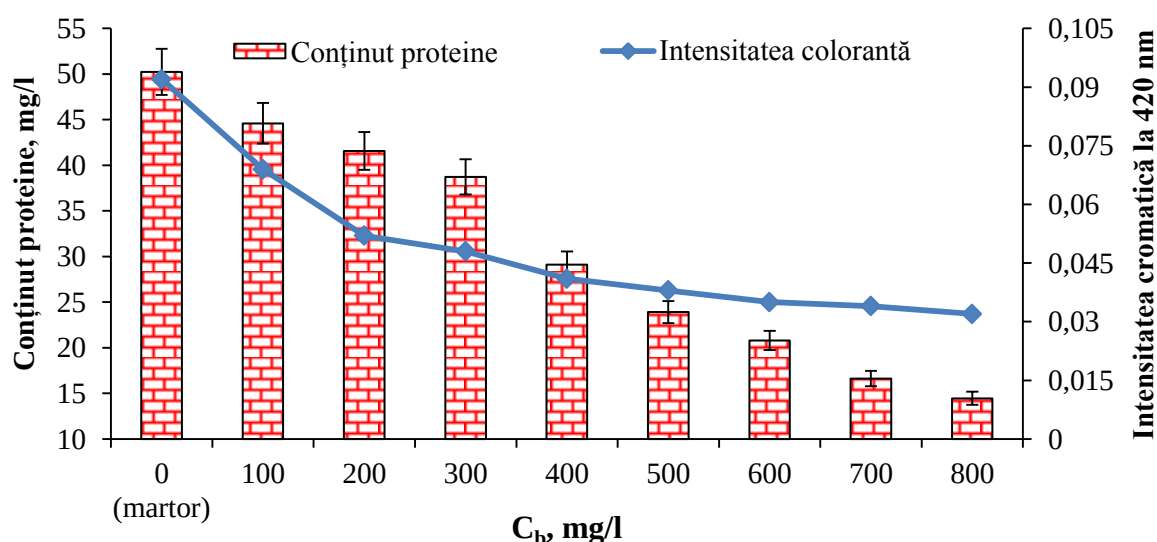


Fig. 3.6. Evoluția unor parametri specifici ai stabilității în vinul Chardonnay în dependență de doza administrată de bentonită sodică activată.

Variația valorică a parametrilor fizico-chimici a probelor de vin în funcție de doza agentului de cleire administrată este redată în Tabelul 3.2, din care se denotă reducerea nivelului acidității titrabile în limitele $1,8 \div 3,3$ % la vinul alb și $0,5 \div 1$ %, respectiv, la cel roșu. Conținutul substanțelor fenolice se reduce cu 10 % în vinul alb și peste 15 % în cel roșu. Valoarea indicelui pH înregistrează o reducere cu 0,02 unități pentru ambele probe de vin, iar conținutul proteinelor se reduce cu peste 50 % față de nivelul inițial în proba albă. Analiza organoleptică a vinurilor a descris efectul de relevare a profilului aromatic al vinului prin cleire cu bentonită [84, 182, 183].

Tabelul 3.2. Indicii fizico-chimici și specifici ai vinurilor în dependență de adjuvanții utilizați.

Nr. crt.	Tipul substanțelor de cleire și dozele administrate	Aciditatea titrabilă, $\pm 0,04$ g/l acid tartric	Conținutul compuşilor fenolici, $\pm 0,01$ mg/l	Conținutul proteinelor, $\pm 0,01$ mg/l	Valoarea pH-ului, $\pm 0,01$
Vin alb Chardonnay					
1	Proba martor	7,21	127,48	50,24	3,08
2	Bentonita sodică activată, 50 g/hl	7,08	117,81	24,10	3,08
3	Bentonita sodică activată, 100 g/hl	6,97	114,50	19,53	3,06
Vin roșu Pinot Noir					
1	Proba martor	6,92	1946,54	-	3,30
2	Gelatină, 2 g/hl	6,87	1629,21	-	3,27
3	Gelatină, 3,5 g/hl	6,88	1658,47	-	3,28

3.3. Investigarea procesului de sorbție a proteinelor din vinuri de către bentonită

Bentonita, conform însușirilor fizico-chimice, reprezintă o argilă coloidală cu acțiune de limpezire și deproteinizare a mustului și vinului. Caracterul coloidal și sarcina electrică negativă a lamelor constitutive conferă bentonitei capacitate de adsorbție mare față de proteine [30]. Suspensiile coloidale de bentonită sunt omogene, cu dimensiunea particulelor de $2 \div 200$ nm și prezintă fenomene de suprafață foarte puternice în raport cu masa lor [48].

Stabilirea condițiilor optime în procesul de adsorbție a proteinelor

Studiul procesului de sorbție a proteinelor din vinurile albe de către diferite tipuri de bentonită s-a axat pe elucidarea influenței parametrilor tehnologici: tipul bentonitei, doza administrată de bentonită, valoarea pH-ului și conținutul alcoolului din vin. Reprezentativ, s-a descris studiul sorbției proteinelor de către bentonita sodică, bentonita sodică activată, bentonita calcică și produsul comercial mixt Microcol în proba de vin Chardonnay. Parametrii determinanți ai procesului au fost cantitatea de proteină adsorbită la finele tratării (q) și randamentul de adsorbție (η), calculate prin expresiile 2.11 și 2.12. Studiul s-a realizat în regim static, la temperatura de 293 K, în vase deschise și sub agitare periodică a probelor.

În Figura 3.7 sunt prezentate curbele dependenței gradului de adsorbție a proteinelor de concentrația și tipul bentonitei administrate în proba alicotă de vin.

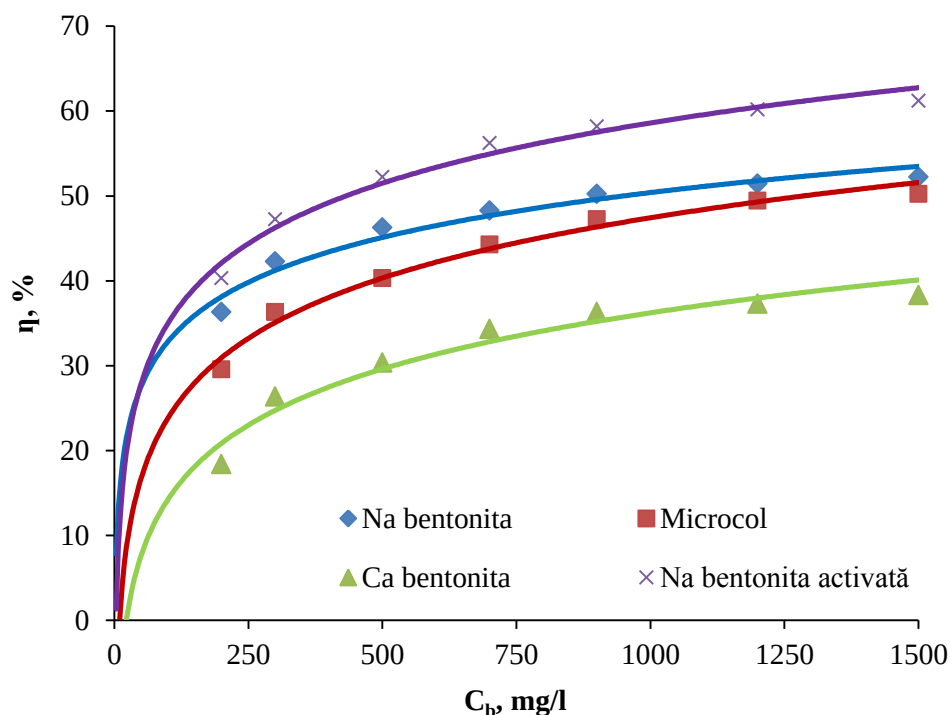


Fig. 3.7. Variația randamentului de adsorbție a proteinelor în funcție de concentrația și tipul bentonitei utilizate în vinul Chardonnay ($C_0 = 50,24$ mg/l proteine; $V_{\text{alicot}} = 250$ ml; $\tau = 60$ min).

Notă: η – randamentul de adsorbție a proteinelor, %; C_b – concentrația suspensiei de bentonită, mg/l; C_0 – concentrația inițială a proteinelor, mg/l; V_{alicot} – volumul analizat al probei, ml; τ – timp de contact al componentelor, minute.

Performanța procesului de adsorbție a proteinelor a atins valoarea maximă de $58 \div 62$ % la administrarea bentonitei sodice activate și minime de 38 % la cea calcică. Eficiența bentonitei sodice și a produsul Microcol au fost medii, cu valori similare cuprinse în limitele $47 \div 50$ %. Datele obținute sunt în concordanță cu cele din literatura de specialitate referitoare la aceste tipuri de bentonită [25].

În vederea comparării performanței de sorbție a probelor de bentonită studiate s-a calculat cantitatea de proteină adsorbite la finele tratării în dependență de concentrația și tipul suspensiei administrate, evoluție reprezentată în Figura 3.8. Procesul de sorbția a proteinelor de către bentonitele studiate prezintă eficiență maximă pînă la concentrația de 900 mg/l a acestora. Pentru concentrații mai mari a adsorbantului eficiența procesului devine constantă pentru cele 3 tipuri de bentonită, fapt generat de reducerea afinității bentonitei față de proteine. Din studiile realizate asupra procesului de sorbție a proteinelor de către bentonită s-a elucidat efectul deproteizant mult mai puternic al bentonitei sodice activate față de cea calcică [27, 48]. În procesul de studiu al celor 4 tipuri de bentonită examinate, s-a selectat bentonita sodică activată pentru asigurarea stabilității proteice a probelor de vin și pentru studiul ulterior al procesului de adsorbție a proteinelor.

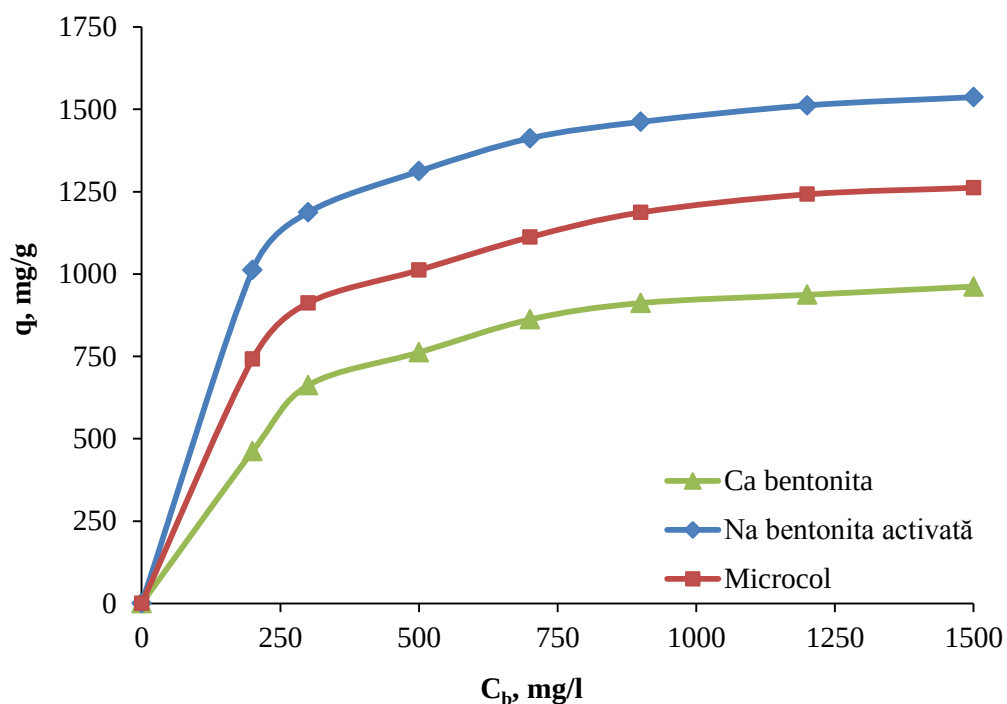


Fig. 3.8. Variația cantității de proteină adsorbită funcție de concentrația și tipul suspensiei de bentonită administrată în vinul Chardonnay ($C_o=50,24$ mg/l proteine; $V_{alicot}=250$ ml; $\tau = 60$ min).

Influența valorii pH-ului asupra procesului studiat de sorbție a fost necesară cunoscând că acesta influențează direct punctul izoelectric al proteinelor din sistem (Figura 3.9).

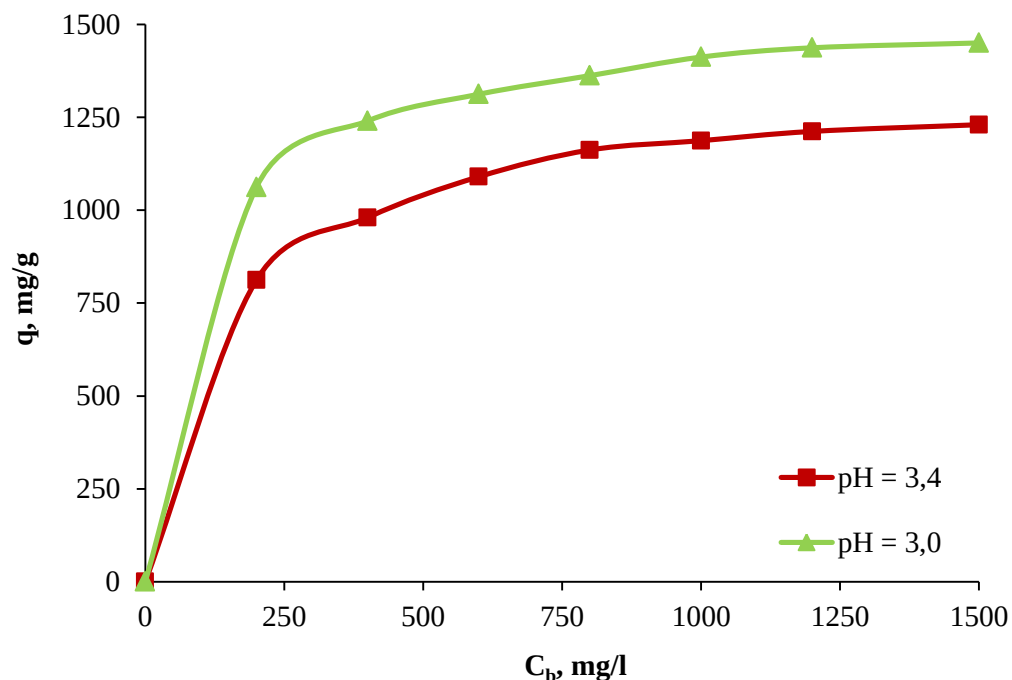


Fig. 3.9. Variația cantității de proteină adsorbită funcție de pH-ul vinul Chardonnay ($C_o= 50,24$ mg/l proteine; $V_{alicot} = 250$ ml; $\tau = 60$ min).

Conform reprezentării din Figura 3.9 valoarea pH-ului influențează eficiența procesului de adsorbție a proteinelor din vin, astfel că, capacitatea de adsorbire a bentonitei a fost mai mare în vinul cu pH scăzut decât în cel cu pH ridicat la aceeași cantitate administrată de bentonită. Aceasta se explică prin solubilitatea minimă a proteinelor, implicit difuzibilitatea la pH cuprins în limitele $3,3 \div 3,7$ (punctului izoelectric al proteinelor din struguri).

Elucidarea influenței conținutului de alcool etilic din vin asupra capacității de adsorbție a bentonitei [184] s-a realizat experimental în două probe de vin cu taria alcoolică 10 și 12 % vol. Influența conținutului alcoolic al vinului asupra sorbției proteinelor (Figura 3.10) a fost semnificativă la concentrații ale bentonitei de până la 750 mg/l iar la valori mai superioare această influență nu se remarcă. Efectul destabilizant al alcoolului asupra coloizilor proteici (de tip hidrofil) formați în vin, crează condiții propice adsorbției maxime a acestora de către bentonită. Astfel, cu cât conținutul alcoolului prezintă valori mai mare cu atât efectul de preluare a moleculelor de apă din mediul de dispersie și din stratul de hidratare a particulelor coloidale proteice este mai mare. Efectul descris a fost observat la concentrații mici ale bentonitei în care afinitatea sa față de proteine este mare.

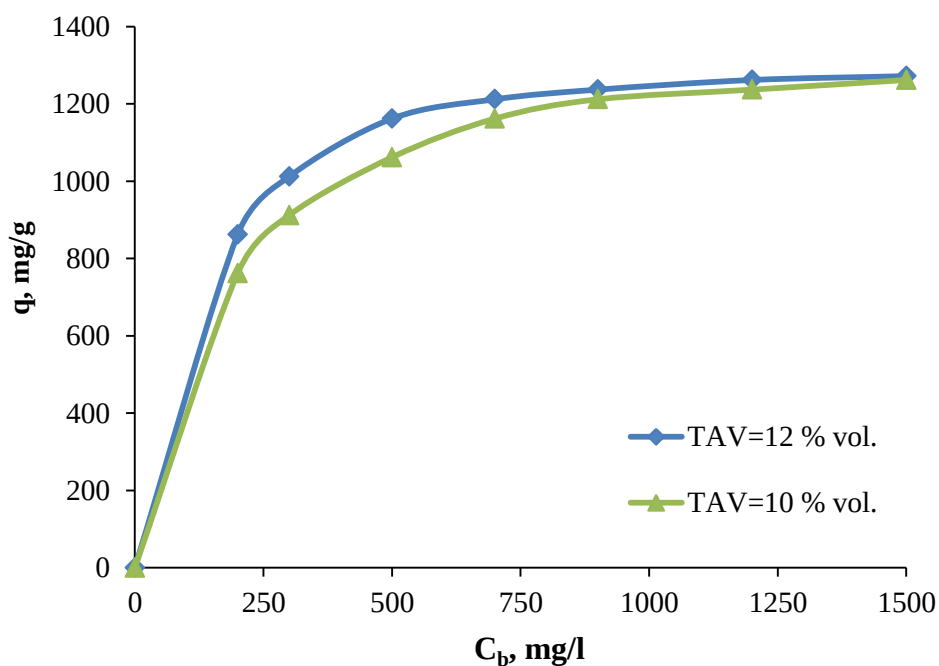


Fig. 3.10. Variația cantității de proteină adsorbită în funcție de titrul alcoolic volumic al vinului Chardonnay ($C_o = 50,24$ mg/l proteine; $V_{alicot} = 250$ ml; $T = 293$ K; $\tau = 60$ min).

Generalizînd, prin tratarea vinului cu suspensie de bentonită se elimină proteinele cu masa moleculară cuprinsă între 12 kDa și 45 kDa. Ceea ce asigură stabilitatea proteică a acestuia în dependență de doza administrată și de capacitatea specifică de adsorbție a bentonitei utilizate.

Izotermele de distribuție în procesul de adsorbție a proteinelor

Identificarea mecanismelor de adsorbție a proteinelor de către bentonita s-a realizat pe baza izotermelor de adsorbție [93]. Pentru aceasta, s-a elucidat influența temperaturii de tratare asupra procesului de sorbție a proteinelor din vin pe bentonită și durata optimă de contact a componentelor din sistemul studiat. Condițiile în care s-a realizat procesul studiat în vinul Chardonnay au inclus temperaturile de 278, 283 și 293 K, timpul de contact al componentelor de $2 \div 60$ minute, regim staționar, agitare periodică și determinări la fiecare 5 minute.

În conformitate cu izotermele de adsorbție incluse în Figura 3.11, cantitatea de proteină adsorbită a fost maximală pentru cleirea la temperatura de 293 K și minimală la 278 K pe tot intervalul de concentrație a bentonitei. La temperatura de 283 K, această cantitate adsorbită este cu $12,91 \div 18,64$ % mai redusă față de temperatura 293 K în intervalul de pînă la 750 mg/l și cu $3,8 \div 6$ % în intervalul următor de concentrație. Acest fenomen este asociat cu reducerea vîscozității mediului odată cu creșterea temperaturii și rolul major al solventului [48]. Mobilitatea proteinelor din vin crește semnificativ prin ruperea legăturilor de hidrogen formate cu solventul, ceea ce determină insolubilizarea acestora la variația ascendentă a temperaturii.

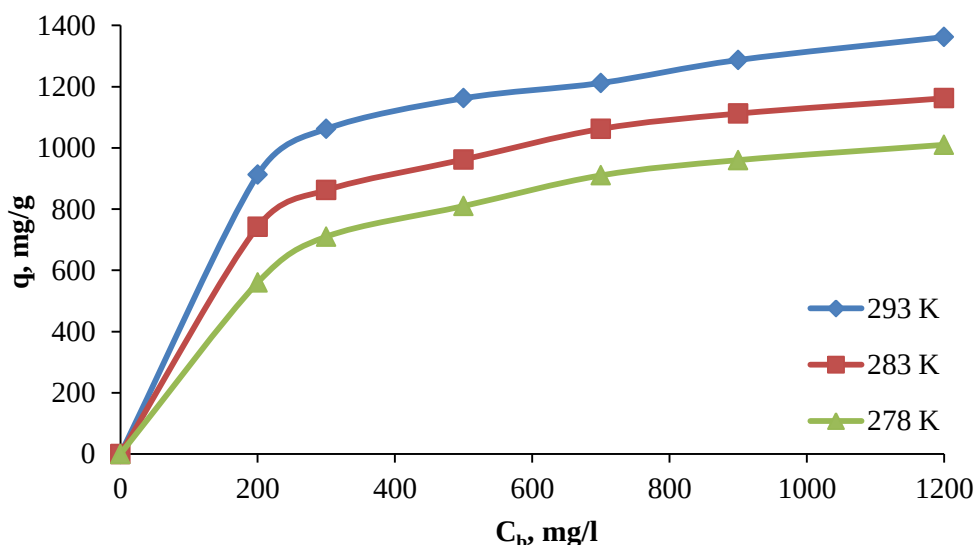


Fig. 3.11. Izotermele procesului de sorbție a proteinelor de către bentonită în vinul Chardonnay ($V_{\text{alicot}} = 250$ ml; $\tau = 60$ min).

Notă: q – cantitatea adsorbită de proteine pe bentonită, mg/g; V_{alicot} – volumul probei analizat, ml; C_b – concentrația suspensiei de bentonită, mg/l; τ – timpul de contact al componentelor, minute.

Datele experimentale ale izotermelor de sorbție au fost verificate după modelele Langmuir și Freundlich (trasarea dreptelor de dependență respective în baza relațiilor 2.13 și 2.15) și s-au calculat constantele de echilibru corespunzătoare, valorile cărora sunt incluse în Tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Parametrii izotermelor Freundlich și Langmuir în procesul de sorbție a proteinelor de către bentonită.

Nr. crt.	Temperatura, K	Modelul Langmuir			Modelul Freundlich			
		q_m , $10^3 \cdot \text{mg/g}$	K_L , $10^3 \cdot \text{l/mg}$	R^2	$1/n$	n	K_F	R^2
1	278	1,0280	4,53	0,7408	0,7384	1,3543	5,4134	0,9943
2	283	1,2349	5,64	0,6347	0,8169	1,2241	4,0013	0,9976
3	293	1,4670	6,11	0,7572	0,8785	1,1383	2,3487	0,9982

Valorile coeficienților de determinare (R^2) obținute pentru modelul Freundlich (0,9943 ÷ 0,9982) sunt mult mai apropiate de unitate comparativ cu cele Langmuir (0,6347 ÷ 0,7572). Astfel, modelul Freundlich verifică mai bine rezultatele experimentale, iar sorbția proteinelor din vin de către bentonită este heterogenă și ne restricționată de formarea mono-stratului de molecule adsorbite pe suprafața sorbentului. Valorile absorbției specifice maxime (q_m) și parametrului empiric de heterogenitate a suprafeței ($1/n$) calculate în modelul Langmuir cresc concomitent cu creșterea temperaturii descriind un proces endoterm.

Ultimul factor studiat al procesului de adsorbție a proteinelor de către bentonită a constituit timpul de contact al componentelor din sistem. Rezultatele prezentate în Figura 3.12 evidențiază faptul că adsorbția maximală a proteinelor de către bentonită se produce în primele 10 ÷ 15 minute de la contactul componentelor, după care scade nesemnificativ până la 60 minute. Astfel, eficiența deproteinizării vinurilor nu este influențată de durata contactului dintre componentele sistemului studiat ci doar de temperatură, doza și tipul bentonitei administrate.

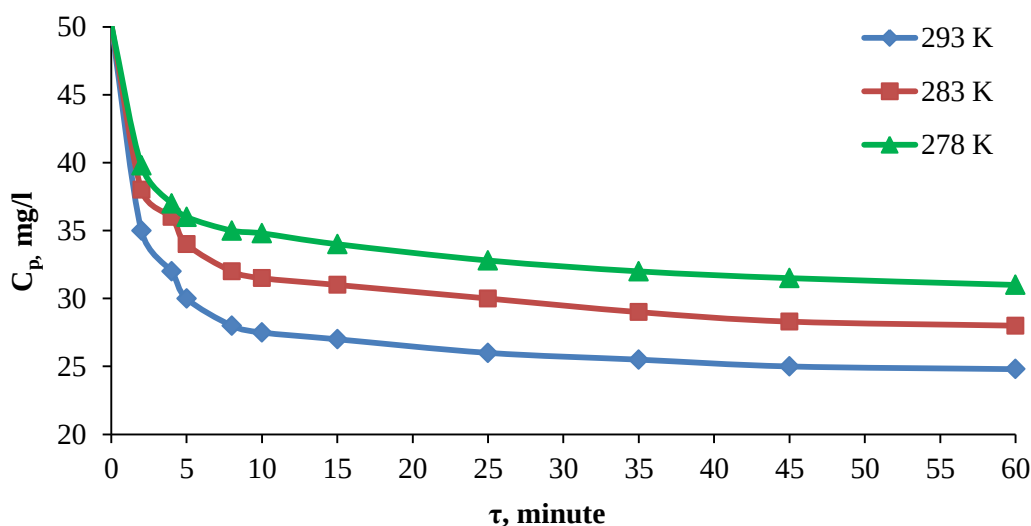


Fig. 3.12. Izoterma de sorbție a proteinelor de către bentonita sodică în vinul Chardonnay ($C_0 = 50,24$ mg/l proteine; $C_b = 200$ mg/l și $V_{\text{alicot}} = 250$ ml).

Notă: C_0 , C_p – concentrația inițială și la timpul τ a proteinelor, mg/l; τ – timpul de contact al componentelor, minute; C_b – concentrația suspensiei de bentonită, mg/l; V_{alicot} – volumul probei analizat, ml.

Cinetica și termodinamica procesului de sorbție a proteinelor

Determinarea modelelor cinetice ale procesului de sorbție a proteinelor din vin de către bentonita sodică activată a fost posibilă prin verificarea modelelor Langergren și Ho și McKay [35 – 37] în baza rezultatelor experimentale sub formă de izoterme (Figura 3.11). Regresia liniară a relațiilor 2.16 și 2.17 a permis obținerea izotermelor de ordinul pseudo-unu și pseudo-doi ale sorbției incluse în Figurile 3.13 și 3.14.

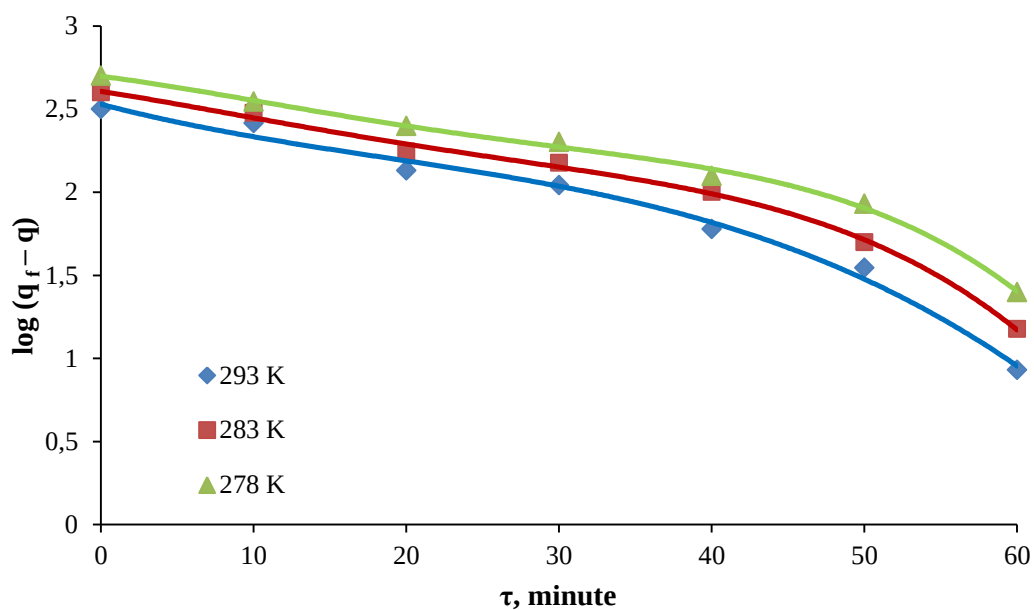


Fig. 3.13. Verificarea ecuației cinetice de ordinul pseudo-unu a procesului de sorbție a proteinelor din vinul alb Chardonnay.

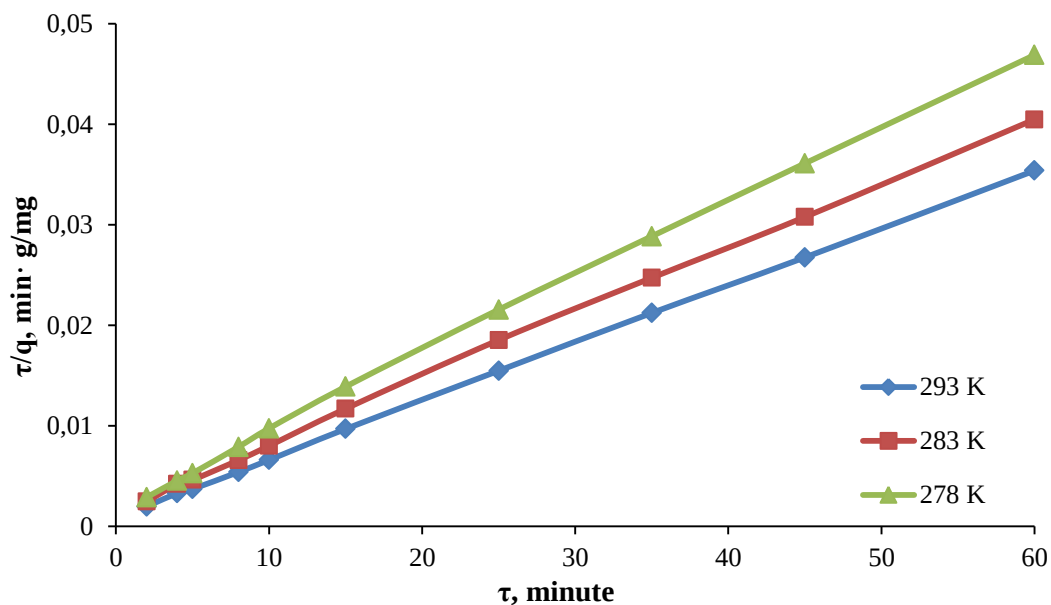


Fig. 3.14. Verificarea ecuației cinetice de ordinul pseudo-doi a procesului de sorbție a proteinelor în vinul alb Chardonnay.

Notă: τ – timpul de contact al componentelor constitutive ale sistemului studiat, minute;
 q_b, q – cantitatea de proteină adsorbită de către bentonită la finele cleirii și la timpul τ , mg/g.

Valoarea constantelor de viteză, cantitatea adsorbită de proteine în procesul studiat s-au determinat din dependențele liniare respective, aplicând metoda celor mai mici pătrate (Tabelul 3.4). Valoric capacitatea adsorbivă calculată (q) pentru modelul pseudo-unu a fost mult mai mică în comparație cu cea experimentală (q^{exp}), iar valorile relativ mici ale coeficientului de determinare (R^2) sugerează că acest model nu descrie procesul de adsorbție a bentonitei examinate. În cazul modelului pseudo-doi valorile R^2 ($0,9951 \div 0,9979$) sunt mult mai apropiate de unitate, numeric capacitatea adsorbivă calculată din dependențele liniare (q^{cal}) este similară celei experimentale (q^{exp}), prin urmare modelul cinetic pseudo-doi descrie cel mai bine sistemul studiat. Conform reprezentărilor și calculelor realizate se confirmă presupunerea inițială de sorbție a proteinelor de către bentonită ca proces de separare a solutului pe un sorbent solid dintr-o soluție apoasă prin reacție chimică.

Tabelul 3.4. Parametrii cinetici specifici procesului de sorbție a proteinelor de către bentonită.

Nr. crt.	Temperatura, K	Modelul cinetic pseudo-unu		Modelul cinetic pseudo-doi			Rezultate experimentale
		q , mg/g	R^2	K , 10^{-3} g/mg·min	R^2	q^{cal} , mg/g	q^{exp} , mg/g
1	278	960	0,9221	1,144	0,9971	1080	1040
2	283	1080	0,9187	1,496	0,9979	1282	1224
3	293	1264	0,9285	2,724	0,9951	1349	1332

Notă: q^{exp} – valoarea capacității adsorbitive obținută experimental și q^{cal} – valoarea capacității adsorbitive calculată din dependența liniară.

Descrierea compartimentului termodinamic al sistemului studiat a fost posibilă prin calcularea variației parametrilor termodinamici, precum: entalpia ΔH° (ecuația 2.19), energia Gibbs ΔG° (ecuația 2.20) și entropia ΔS° (ecuația 2.21) [185], valori incluse în Tabelul 3.5.

Tabelul 3.5. Variația valorică a parametrilor termodinamici în procesul de sorbție a proteinelor de către bentonita sodică activată la diferite temperaturi.

Temperatura, K	Entalpia, ΔH° , J/mol	Energia Gibbs, ΔG° , J/mol	Entropia, ΔS° , J/mol·K
278	8696,32	- 16519,64	86,06
283		- 18579,02	96,38
293		- 20703,23	105,75

Valorile negative ale variației energiei libere denotă că procesul de sorbție a proteinelor de către bentonită decurge spontan, înregistrând o majorare de 2, 09 kJ/mol la creșterea temperaturii de la 278 la 283 K și respectiv de 2,124 kJ/mol pînă la 293 K (Figura 3.15), astfel, echilibrul procesului se atinge mai rapid la temperatura de 293 K.

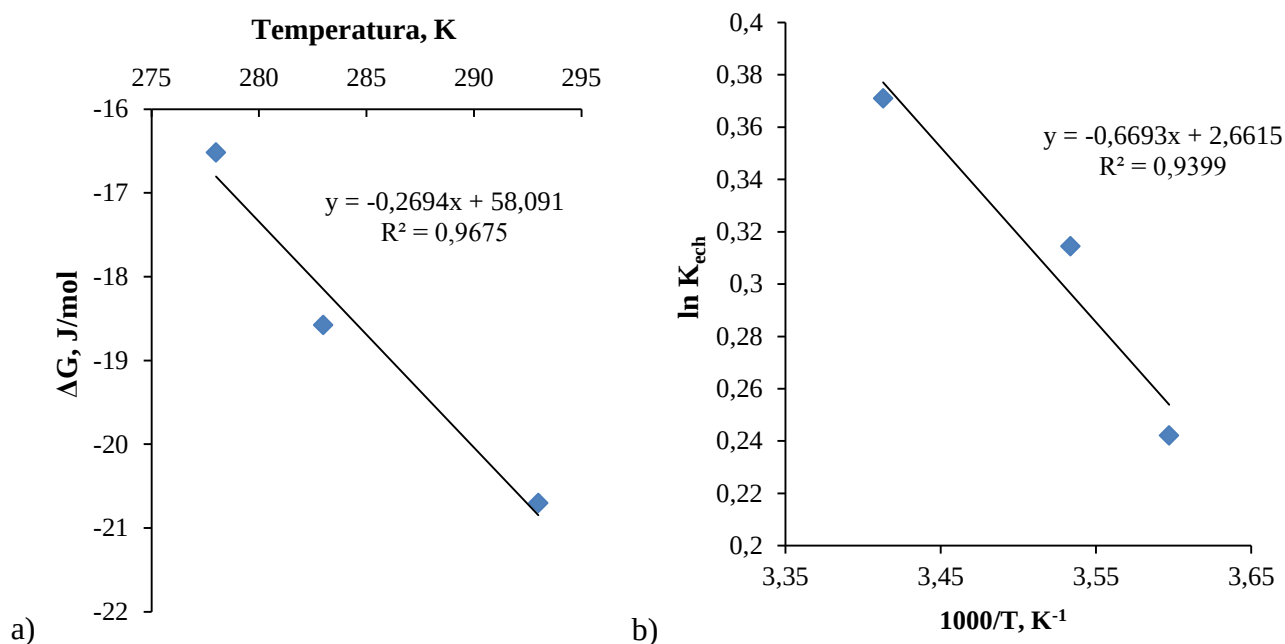


Fig. 3.15. Variația parametrilor termodinamici în funcție de temperatură:
a – energiei Gibbs și b – constanta de echilibru.

Ascensiunea valorilor pozitive ale entropiei odată cu temperatura sugerează redistribuirea energiei între componentele sistemului și creșterea dezordinii acestuia prin eliberarea moleculelor apei de hidratare care înconjoară coloizii hidrofilo-proteici formați. Entalpia de adsorbție a proteinelor de către bentonită a fost determinată prin calcul din dependența liniară inclusă în Figura 3.15 (b) obținând valoarea de 8696,32 J/mol, ceea ce excede maximum de 5 kJ/mol pentru adsorbția fizică. Această valoare mică a variației entalpiei este suficientă pentru ruperea legăturilor intramoleculare ale proteinelor sorbite pe suprafața bentonitei prin interacțiuni Van der Waals. Valoarea pozitivă a entalpiei indică un proces endotermic favorizat de creșterea temperaturii. Diferența dintre valorile obținute ale variației entropiei prin metoda de calcul (8696,32 J/mol) și cea grafică (7887,56 J/mol) constituie 9,3 %. Astfel, sorbția proteinelor din vin de către bentonită este heterogenă, spontană și de tip electrostatic.

3.4. Stabilirea influenței procedurii și temperaturii de stabilizare asupra parametrilor fizico-chimici și stabilității complexe a vinurilor

După finalizarea fermentației alcoolice vinurile compozițional reprezintă niște sisteme poli-disperse instabile (conținut mărit al proteinelor, polifenolilor, poli-ozelor, pectinelor, ionilor, etc.) care necesită timp îndelungat pentru precipitarea excesului substanțelor numite. Din literatura de specialitate s-a elucidat influența directă a procedurilor de producere și temperaturii de tratare sau păstrare asupra valorii parametrilor fizico-chimici și calității vinurilor tinere. Aceste operațiuni tehnologice determină starea de echilibru a tartraților, stabilitatea sistemelor coloidale existente, influențează direct cinetica reacțiilor implicate și activitatea coloizilor

constitutivi. În vederea stabilizării cristaline a vinurilor tinere se aplică metoda fizică – refrigerarea de durată, iar pentru obținerea unor rezultate experimentale diversificate s-au selectat regimurile termice de tratare de minus 5 °C, 0 °C și 5 °C ($\pm 0,5$ °C). Dozele și procedeele stabilizării cristaline aplicate vinurilor experimentale sunt prezentate în Tabelul 3.6, iar evoluția unor parametri specifici este descrisă în Figurile 3.16 – 3.18. Nivelul de stabilitate coloidală și cristalină în vinuri a fost stabilit în baza rezultatelor testelor specifice (test cu tanin la cald, test cu alcool, test minicontact și test de determinare a temperaturii de saturație). Esența și argumentarea procedeele selectate la stabilizarea cristalină și coloidală a vinurilor sunt descrise în compartimentul 1.3.4.

Tabelul 3.6. Procedeele tehnologice de stabilizare a vinurilor tinere experimentale.

Nr. crt.	Tipul vinului	Procedeele tehnologice de stabilizare complexă
1.	Vin alb sec Chardonnay	Procedeul I – stabilizare clasică ce include deproteinizarea, filtrarea și tratarea cu frig pînă la stabilizarea cristalină.
		Procedeul II – stabilizare prin contact ce prevede deproteinizarea, filtrarea, pre-răcirea și însămînțarea cu cristale de acid tartric exogene (2 g/l) și menținerea la rece pînă la stabilizarea cristalină.
2.	Vin alb sec Pinot Blanc	Procedeul III – stabilizare mixtă ce prevede administrarea în vinul pre-răcit a suspensiei fierbinți de bentonită suprasaturată în THK și menținerea la rece pînă la stabilizarea cristalină.
		Procedeul I – stabilizare clasică ce include administrarea gelatinei, filtrarea și tratarea cu frig îndelungată pînă la stabilizarea cristalină.
3.	Vin rosu sec Pinot Noir	Procedeul II – stabilizare prin contact ce prevede administrarea gelatinei, filtrarea, pre-răcirea și însămînțarea cu cristale de acid tartric exogene (2 g/l) și crio-menținerea pînă la stabilizarea cristalină.
		Procedeul III – stabilizare mixtă ce prevede administrarea în vinul pre-răcit a suspensiei fierbinți de gelatină suprasaturată în THK și menținerea la rece pînă la stabilizarea cristalină.
4.	Vin roșu sec Merlot	Procedeul I – stabilizare clasică ce include administrarea gelatinei, filtrarea și tratarea cu frig îndelungată pînă la stabilizarea cristalină.
		Procedeul II – stabilizare prin contact ce prevede deproteinizarea, filtrarea, pre-răcirea și însămînțarea cu cristale de acid tartric exogene (2 g/l) și crio-menținerea pînă la stabilizarea cristalină.

La procedeul III de stabilizare volumul suspensiei încălzite a agentului de cleire constituie de la 0,1 pînă la 2 % din volumul vinului răcit, ceea ce nu determină majorarea semnificativă a temperaturii acestuia. La finele aplicării procedeele I – III probele de vin au fost filtrate izoterm pentru a exclude solubilizarea precipitatului cristalin format. Diferența procentuală a valorilor parametrilor specifici după stabilizare comparativ cu valorile inițiale în probele de vin alb și roșu este inclusă în Figura 3.16.

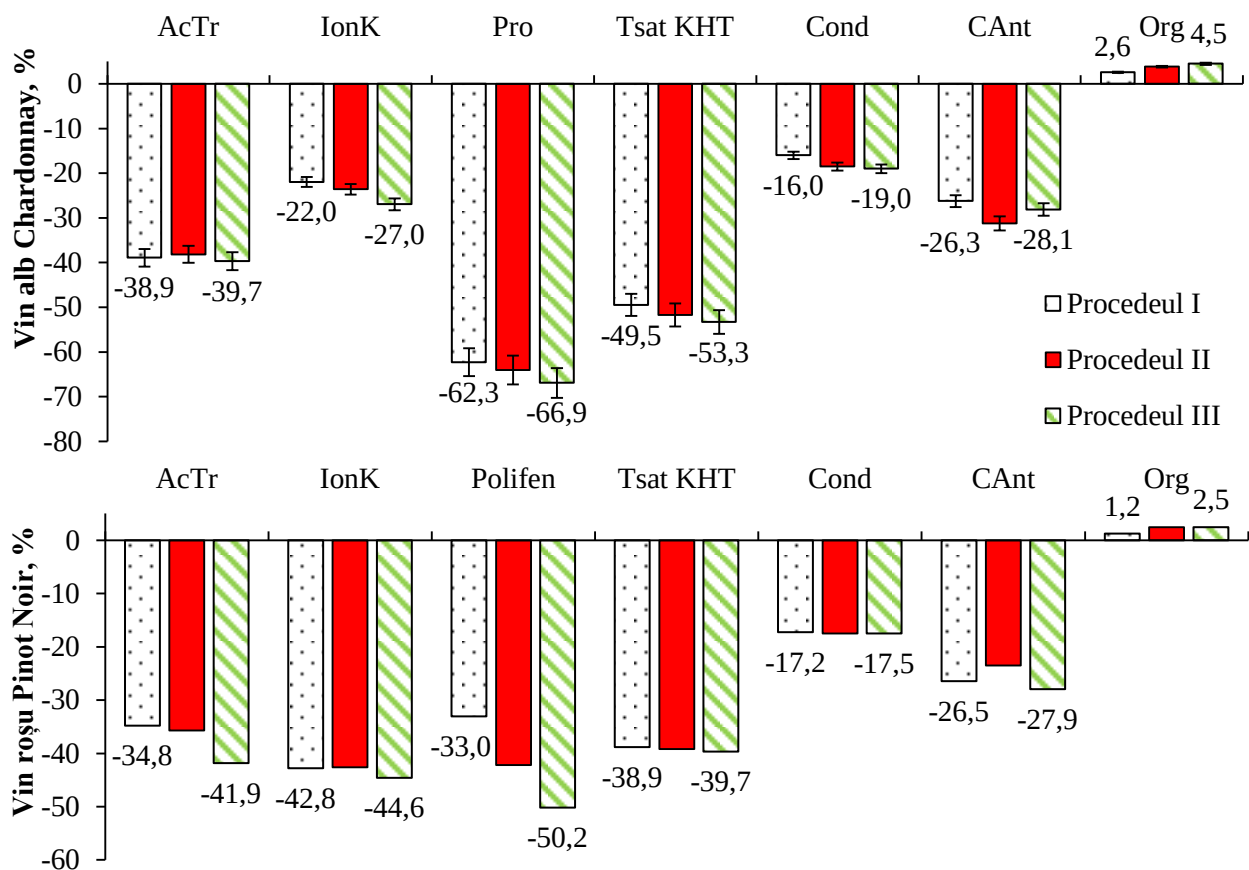


Fig. 3.16. Diferența procentuală a valorii indicilor specifici ale vinurilor în dependență de procedeele de stabilizare aplicate la temperatura de -5°C .

Notă: AcTr – conținutul acidului tartric, g/l; IonK – conținutul ionilor de potasiu, g/l; Pro – conținutul proteinelor, mg/l; Polifen – conținutul polifenolilor, mg/l; $T_{\text{sat}}^{\text{THK}}$ – temperatura de saturație după THK, $^{\circ}\text{C}$; Cond – conductivitatea electrică, $\mu\text{S}/\text{cm}$; CAnt – capacitatea antioxidantă totală, mg-ech Trolox/ml; Org – aprecierea organoleptică, puncte.

În vinul alb Chardonnay maximum acestei diferențe procentuale s-a atestat la conținutul proteinelor ($-62 \div -67\%$), iar minimum pentru aprecierea organoleptică ($2,6 \div 4,5\%$). Reducerea procentuală a parametrilor specifici examinați în vinul roșu Pinot Noir a fost mai mică comparativ cu proba albă cu o pondere de $1,2 \div 17\%$, iar concentrația de masă a ionilor de potasiu s-a redus cu pînă la 20 % mai mult. Analiza comparativă a celor 3 procedee de stabilizare, descrie diminuarea valorică minimă a parametrilor analizați la primul și maximă la al treilea. Evoluția parametrilor specifici – temperatura de saturație și produsul de concentrație a tartratului acid de potasiu în vinurile stabilizate prin cele 3 procedee este prezentată în Figura 3.17. Valorice influența procedului de stabilizare a fost descrisă prin reducerea temperaturii de saturație în limitele $0,15 \div 0,7^{\circ}\text{C}$ iar a produsului de concentrație în limitele $0,3 \div 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2/\text{l}^2$ pentru probele examinate.

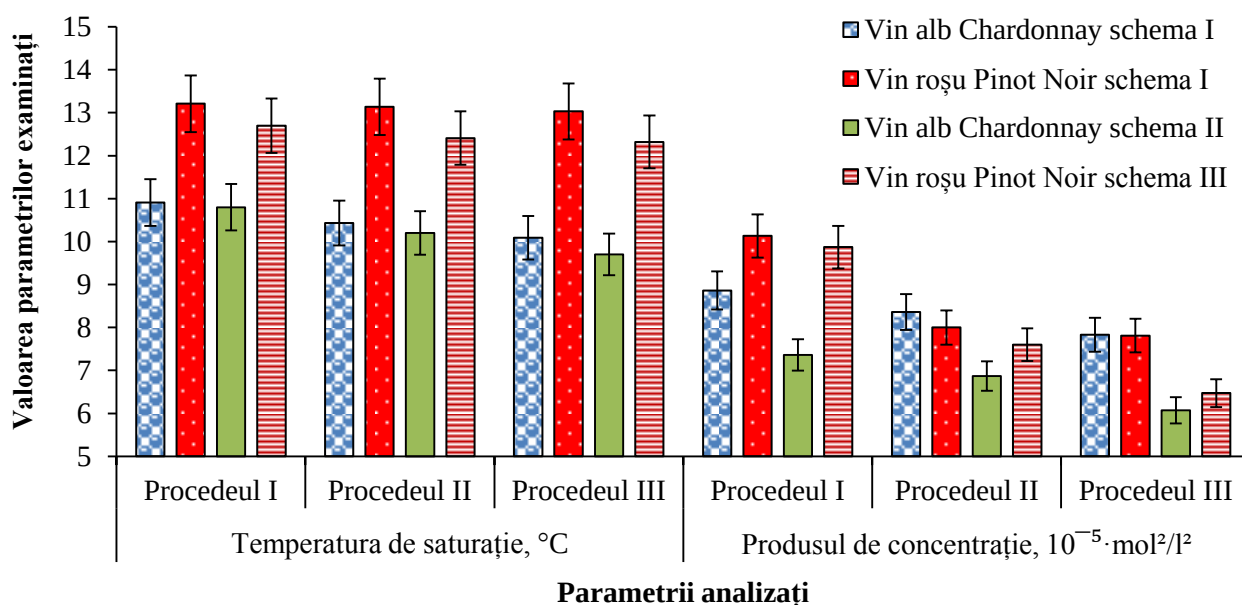


Fig. 3.17. Impactul procedeeului de stabilizare a vinului alb Chardonnay la temperatura de -5°C asupra parametrilor temperatura de saturație și produsul de concentrație.

Geneza rezultatelor expuse (Figura 3.17) denotă că eficiența procesului de stabilizare și valoarea parametrilor specifici ai vinurilor sunt direct corelați și cu schemele tehnologice de procesare a strugurilor [186]. În vinul produs prin schema II procesul de stabilizare a decurs mai rapid și eficient (conținutul proteinelor termolabile este cu 21 % mai mic comparativ cu proba produsă prin schema I). Astfel, s-a constatat stabilizarea mai rapidă a vinul alb produs prin schema II și cel roșu prin schema III în aceleași condiții tehnologice și termice. Acest efect este generat de conținutul compușilor determinanți (acidul tartric, ionii de potasiu, coloizii gluconici și proteici) ai stabilității complexe mai redus comparativ cu probele martor (schema I). În cazul procedeeului I stabilizarea complexă s-a realizat mai lent datorită influenței gradientului de temperatură și absenței „suportului” de creștere a cristalelor tartrice și mult mai rapidă, prin crearea instantanee a microcristalelor tartrice în vin prin procedeu III.

Se cunoaște că, regimul termic la care se realizează stabilizarea vinurilor este direct corelat cu durata de crio-menținere până la stabilizarea cristalină și cu echilibrul tartraților din vinuri. Rezultatele prezentate în Figura 3.18 descriu impactul major al temperaturii negative de minus 5°C asupra parametrilor studiați, astfel, reducerea fiind maximă pentru parametri temperatura de saturație și intensitatea colorantă. Valoarea acidității titrabile se diminuează în limitele $0,1 \div 1,2$ g/l pentru cele trei regimuri termice [187]. Conținutul anhidridei sulfuroase s-a diminuat în limitele $20 \div 38$ %, valoarea pH-ului s-a majorat în medie cu 0,07 unități. Tratarea cu frig și filtrarea izotermică finală a vinurilor a determinat involuntar aerarea suplimentară, proces ce a generat majorarea concentrației acizilor volatili în limitele $0,04 \div 0,08$ g/l acid acetic [188].

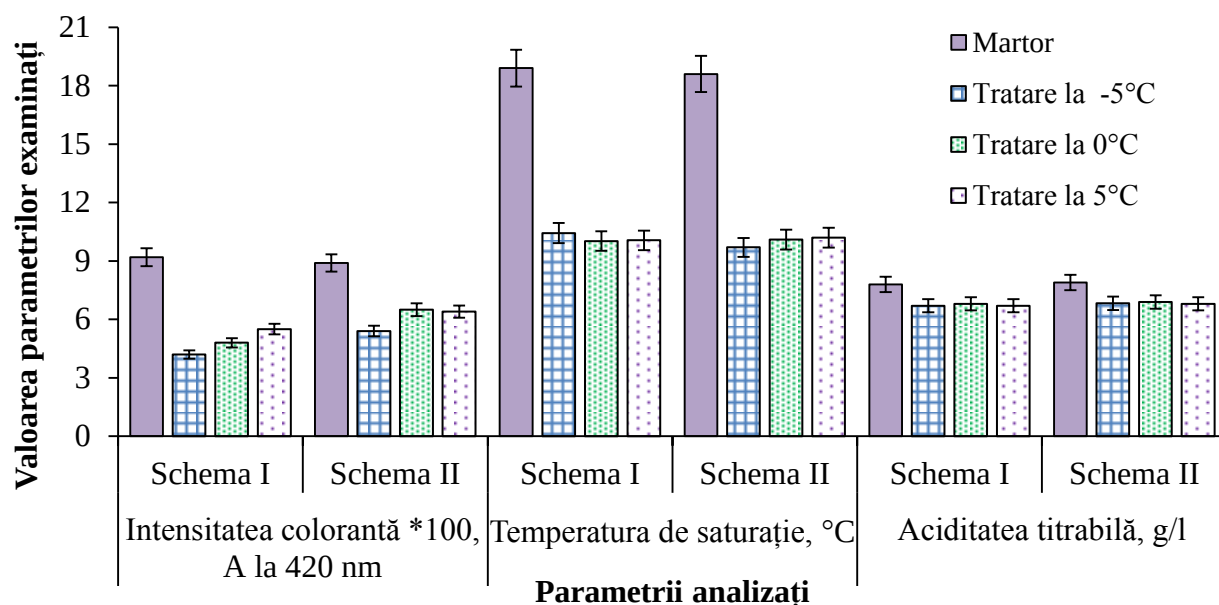


Fig. 3.18. Impactul temperaturii de tratare asupra unor parametri analitici ai vinului Chardonnay stabilizat prin procedeul II.

În baza celor menționate mai sus parametrul tehnologic – durata de tratare termică a vinurilor a prezentat un minim pentru procedeul III și un maxim pentru primul în toate probele de vin și regimurile termice aplicate, tendință inclusă în Tabelul 3.7.

Tabelul 3.7. Durata de stabilizare fizico-chimică a vinurilor la diferite regimuri termice, ore.

Nr. crt.	Tipul probei	Temperatura de tratare, °C		
		- 5	0	5
1.	Vin alb produs prin schema I și stabilizat prin: procedeul I procedeul II procedeul III	78	112	148
		42	98	126
		36	74	104
2.	Vin alb produs prin schema II și stabilizat prin: procedeul I procedeul II procedeul III	72	102	126
		40	85	108
		26	62	94
3.	Vin roșu produs prin schema I și stabilizat prin: procedeul I procedeul II procedeul III	79	166	240
		56	128	192
		32	82	168
4.	Vin roșu produs prin schema III și stabilizat prin: procedeul I procedeul II procedeul III	- 2		3
		38		42
		30		38
		14		22

Prin procedeul II s-a obținut stabilizare probelor în termeni mai reduși față de metoda I [189] iar variația celorlalți parametri fizico-chimici pe durata stabilizării a fost nesemnificativă. Această eficiență a procesului de stabilizare s-a redat prin diminuarea duratei de stabilizare a vinului produs prin schema II cu 10 ore față de proba produsă prin schema I (procedeul III), iar pentru probele roșii reducerea constituie 18 ore. Rezultatele experimentale obținute confirmă ipoteza stipulată în literatura de specialitate conform căreia micro-cristalele exogene introduse în vin nu sunt omogene și asemănătoare după componență cu mediul din vin și nu cresc rapid în procesul de tratare cu frig. În plus, prin procedeul II doar 20 % din micro-cristalele introduse au crescut iar stabilizarea complexă s-a realizat prin nuclearizarea și creșterea cristalelor endogene în volumul vinului. Stabilizare relativ rapidă, păstrarea caracterului aromatic al vinurilor a fost posibilă prin administrarea suspensiei fierbinți de bentonită suprasaturată în THK în vinul alb și a celei de gelatină în vinul roșu pre-răcite la $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Suspensiile sărurilor tartrice încălzite pe bază de bentonită și respectiv gelatină, au îndeplinit rolul agentului de cristalizare și stabilizare coloidală în probele de vin. Drept urmare, vinurile albe și roșii stabilizate prin acest procedeu s-au structurat mai rapid, au prezentat o rezistență mai mare față de casarea cuprică, o stabilitate la frig și absența depunerilor cristaline pe durata păstrării. Rezultatele obținute la aplicarea acestor suspensii sunt semnificative, printre care:

- reducerea duratei de tratare cu frig la 26 ore față de 78 ore prin aplicarea metodei clasice de stabilizare a vinurilor;
- obținerea concomitentă a stabilității cristaline (tartrat acid de potasiu) și coloidale (albumine și fenoli) a vinurilor;
- reducerea consumului de substanțe de cleire cu 1,5 – 2 ori comparativ cu metoda clasică de cleire a vinurilor;
- ameliorarea calităților organoleptice și gustative (diminuarea acidității, accelerarea procesului de formare și maturare a vinului, sedimentarea agregatelor, etc.) ale vinurilor;
- excluderea cheltuielilor financiare necesare la cleirea și filtrarea adițională a vinurilor (procedee realizate prin metoda clasică);

În vederea optimizării procesului de stabilizare și pentru excluderea tratărilor repetate a vinurilor, se recomandă aplicarea agenților de cleire la rece ($-5\text{ }^{\circ}\text{C}$) sub formă de suspensie fierbinte suprasaturată în THK, menținerea, decantarea și filtrarea izotermă (pentru excluderea solubilizării precipitatului cristalin format) a vinului. Eficiența acestui procedeu este de la 2 pînă la 4 ori mai mare decît tratarea pe etape în aceleași condiții, reducerea în medie a compușilor determinanți ai instabilității coloidale cu $20 \div 50\%$, iar consumul de agenți de cleire este de pînă al 2 ori mai mic comparativ cu tratarea la temperaturi pozitive.

3.5. Studiul termodinamic și cinetic al procesului de precipitare a tartratului acid de potasiu în vinuri

Elucidînd faptul că în procesul de stabilizare cristalină se petrece reacția 2.18, ce tinde spre un echilibru dinamic și un minim al energiei Gibbs, a fost necesar determinarea valorică a variației parametrilor termodinamici (formule de calcul 2.19 – 2.21) și a celor cinetici prin expresia Arrhenius (formula de calcul 2.23). La baza calcului variației acestor parametri au servit valorile indicilor specifici din vinuri: concentrația acidului tartric și cea de masă a ionilor de potasiu la diferite etape ale stabilizării cristaline. Valorile variației parametrilor termodinamici calculați sunt incluse în Tabelul 3.8, conform cărora valoarea negativă a modificării energiei libere Gibbs confirmă faptul că procesul de precipitare a THK decurge spontan, iar descreșterea valorii absolute a acesteia cu temperatura denotă stabilirea echilibrului reacției mai rapid la temperaturi negative. Variația pozitivă a entropiei caracterizează creșterea dezordinii în sistem, cauzată de eliberarea moleculelor apei de hidratare ce înconjoară ionii de acid tartric și potasiu.

Tabelul 3.8. Valoarea variației constantelor termodinamice la diferite temperaturi de tratare și procedee de stabilizare aplicate vinurilor.

Tipul vinului	Temperatura de tratare, K	Procedeul aplicat la stabilizare	Energia Gibbs, ΔG° , kJ/mol	Entropia, ΔS° , J/mol·K
Vin alb Chardonnay produs prin schema I	268	Procedeul I	– 6,36	681,96
		Procedeul II	– 6,60	682,46
		Procedeul III	– 6,79	683,27
	273	Procedeul I	– 1,67	652,02
		Procedeul II	– 2,35	654,32
		Procedeul III	– 2,70	655,79
	278	Procedeul I	0,65	631,95
		Procedeul II	– 0,15	634,78
		Procedeul III	– 0,165	636,62
Vin alb Chardonnay produs prin schema II	268	Procedeul I	– 6,95	869,96
		Procedeul II	– 7,20	869,94
		Procedeul III	– 7,58	871,32
	273	Procedeul I	– 1,33	828,79
		Procedeul II	– 2,21	835,67
		Procedeul III	– 3,35	839,87
	278	Procedeul I	3,05	801,75
		Procedeul II	1,28	811,71
		Procedeul III	– 0,49	814,46

Din dependența liniară reprezentată în Figura 3.19 ($\ln k_{ech} = f(1000/T)$) a fost calculată valoarea entalpiei reacției care constituie $-176,33$ kJ/mol pentru proba de vin alb produsă prin schema I și de $-225,94$ kJ/mol pentru cea produsă prin schema II. Valoarea negativă a variației entalpiei indică caracterul exotermic al reacției studiate (precipitarea THK) [118], iar valoarea obținută experimental nu depășește diferența de 8 % valorice față de cea calculată analitic. De asemenea, dominanța produșilor de reacție la etapa de echilibru a fost atestată prin valori importante ale constantei de echilibru ($17,75 \div 20,48$) pentru proba de vin Chardonnay.

Generalizînd, reacția 2.18 (precipitarea THK) este de natură exergonică și exotermică, dar exergonicitatea este mai redusă decît căldura de reacție, fapt ce poate explica diminuarea entropiei sistemului cu creșterea temperaturii. Odată cu creșterea temperaturii și micșorării vîscozității mediului, mobilitatea ionilor reactanți (HT^- și K^+) contribuie la diminuarea contribuției factorului entropic, astfel că exergonicitatea reacției se reduce semnificativ.

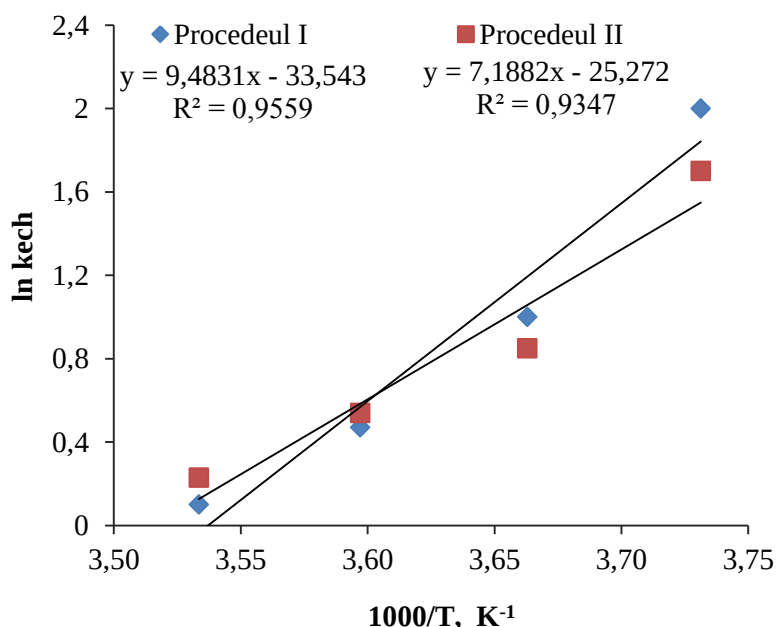


Fig. 3.19. Dependenta logaritmului natural al constantei de echilibru în procesul de precipitare a THK în vinul alb Chardonnay de temperatura de tratare.

Descrierea compartimentului cinetic al procesului de precipitare a tartratului acid de potasiu, în special al temperaturii asupra indicilor cinetici și parametrilor Arrhenius este redată în Tabelul 3.9 și Figura 3.20. Dependenta parametrilor Arrhenius de temperatură (Tabelul 3.9) relevă creșterea valorică a acestora cu temperatura. Numărul ciocnirilor eficace dintre particulele ionice (HT^- și K^+) descrește în unitatea de timp determinînd reducerea vitezei și creșterea energiei cinetice din sistem. Valoarea factorului A în vinul roșu a fost de ordinul 10^3 și 10^4 mai mare decît în cel alb [117]. Asemeni parametrilor cinetici și parametrii Arrhenius ai procesului studiat sunt dependenți de schema tehnologică de producere a vinului.

Tabelul 3.9. Valoarea medie a parametrilor Arrhenius în reacția de precipitare a tartratului acid de potasiu în funcție de temperatură.

Tipul vinului	Temperatura de tratare, T, K	Factorul pre-exponential, A, h ⁻¹ , 10 ⁻⁸	Energia de activare, E _a , kJ·mol ⁻¹
Vin alb Chardonnay produs prin schema I	268	7,31	74,40 ± 0,84
	273	11,21	77,28 ± 0,62
	278	10,14	79,26 ± 0,78
Vin alb Chardonnay produs prin schema II	268	5,31	58,09 ± 0,72
	273	6,95	63,62 ± 0,91
	278	10,46	65,03 ± 0,78
Vin roșu Pinot Noir produs prin schema I	268	0,86·10 ⁴	91,49 ± 0,88
	273	2,04·10 ⁴	97,41 ± 0,67
	278	4,28·10 ⁴	99,08 ± 0,92
Vin roșu Pinot Noir produs prin schema III	268	2,07·10 ³	68,76 ± 0,53
	273	4,15·10 ³	72,77 ± 0,48
	278	5,03·10 ³	79,83 ± 0,80

Reducerea concentrației componentelor organice cu rol de coloizi protectori cu 15 ÷ 20 % determină diminuarea în medie a valorii energiei cinetice minimale a particulele reactante în momentul ciocnirii cu 14,73 kJ/mol la proba albă și 22,21 kJ/mol respectiv, la cea roșie.

Conform reprezentării din Figura 3.20 parametrii cinetici sunt puternic influențați de temperatura de tratare, acționând maximal asupra evoluției vitezei de reacție și minimal asupra celei de avansare a reacției. Viteza de reacție la temperatura de 268 K a prezentat valori maxime de 6,83 și 8,87 10⁻⁷·mol/l·h pentru proba albă, de 7,41 și 8,50 10⁻⁷·mol/l·h pentru cea roșie. La temperatura de 278 K valorile acestui parametru sunt minimale încadrându-se în limitele 2,9 ÷ 4,0 10⁻⁷·mol/l·h pentru cele 2 probe de vin. S-a stabilit, prin calcul conform legii lui Van't Hoff, că viteza de reacție se dublează pentru vinurile produse prin schema I și se triplează la cele produse prin schema II și III, la reducerea temperaturii cu 10 grade, în aceleași condiții de stabilizare complexă. Efectul dat este generat de conținutul redus (15 ÷ 20 %) a componentelor organice cu rol de coloizi protectori (încetinesc procesul de precipitare a tartraților în exces) ai componentelor constitutive ale sistemului în probele de vin produse prin schemele II și III.

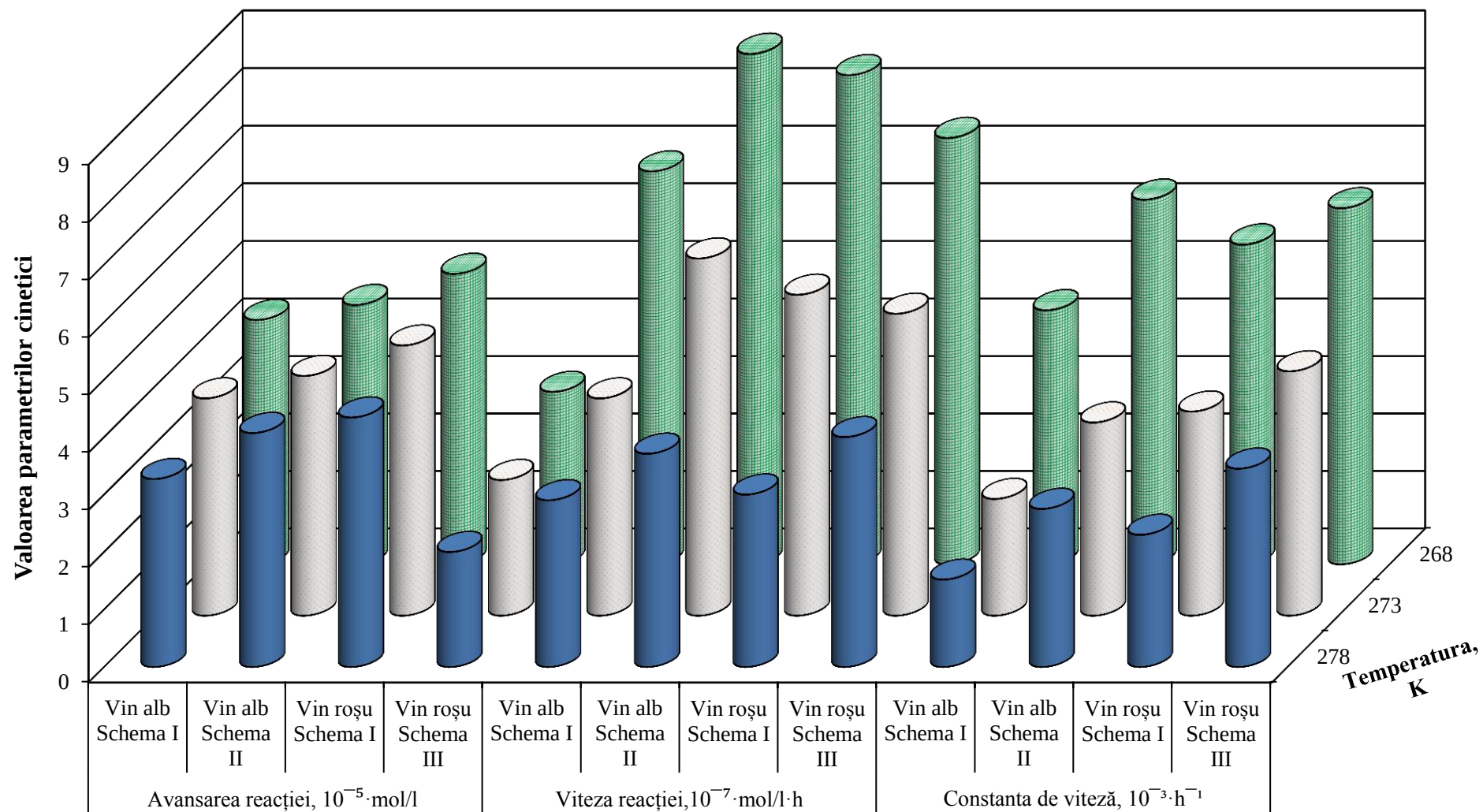


Fig. 3.20. Valoarea parametrilor cinetici în procesul de precipitare a tartratului acid de potasiu în vinurile experimentale, funcție de temperatura de tratare (procedul II de stabilizare complexă).

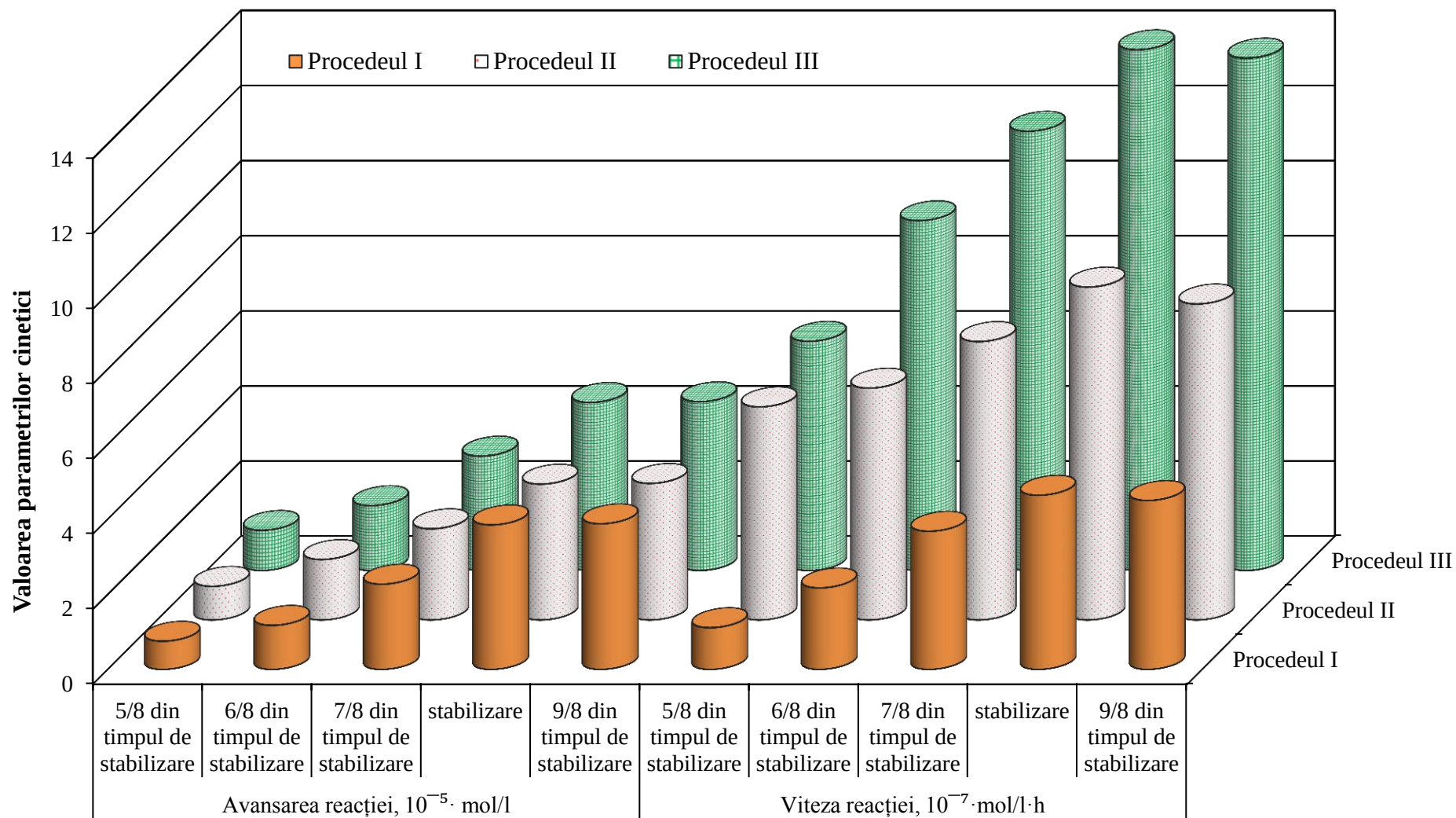


Fig. 3.21. Valoarea parametrilor cinetici în procesul de precipitare a tartratului acid de potasiu în vinul Chardonnay în dependență de procedeele aplicate (temperatura de 268 K, schema II de producere a vinului).

În vederea optimizării procesului de stabilizare complexă a vinurilor, s-a studiat influența procedurii de stabilizare aplicat (Figura 3.21) ce denotă un nivel de avansare a procesului de precipitare THK în limitele $0,75 \div 4,50 \cdot 10^{-5}$ mol/l pentru cele trei procedee aplicate pe toată durata de stabilizare. Relevant este că, viteza de formare și precipitare a THK a fost de 4 – 5 ori mai mare la aplicarea procedurii III comparativ cu procedura I până la 6/8 din timpul de stabilizare, după care devine triplă la etapele finale pentru stabilizarea la temperatura 268 K. Variația valorică a parametrilor cinetici a fost medie la stabilizarea prin procedura II iar tendința se respectă la celelalte probe de vin și temperaturi de stabilizare. Fenomenul poate fi explicat prin inițierea germenilor de cristalizare și formarea instantanee a micro-cristalelor în zonele vinului pre-răcit la 268 K prin administrarea suspensiei respective încălzite. Diminuarea solubilității sărurilor tartrice dizolvate în aceste suspensii se produce brusc (20 – 70 ori) ca urmare a administrării în vinul răcit. Cristalele sărurilor tartrice solubilizate prin încălzirea suspensiilor își măresc suprafața activă de cristalizare și drept rezultat durata de stabilizare a probelor se reduce semnificativ (reprezentare expusă în Tabelul 3.7).

Generalizînd, procesul de stabilizare cristalină (precipitarea excesului de tartrați) a vinurilor tinere este exergonic și de natură exotermică, caracterizîndu-se printr-o energie de activare medie, un factor de frecvență înalt și viteză medie, astfel că, factorii cinetici sunt delimitanți în acest proces. Factorul termic (temperaturile de 268, 273 și 278 K) manifestă o influență majoră asupra parametrilor cinetici și în deosebi asupra vitezei de reacție [190].

3.6. Concluzii la capitolul 3

Schemele de procesare a strugurilor la elaborarea vinurilor și procedeele de stabilizare complexă au un impact considerabil asupra compușilor determinanți ai stabilității – conținutul proteinelor, ionilor minerali și acidului tartric, permițînd modelarea conținutului acestora în produsul finit (vinul tînăr) [191]. În baza rezultatelor experimentale obținute se concluzionează:

- ❖ operațiunile pre-fermentative optime procesării strugurilor albi și producerii vinurilor albe includ aplicarea criomacerației și administrarea bentonitei, iar pentru vinurile roșii – realizarea macerației carbonice și enzimarea pectolitico/glucozidazică a strugurilor roșii;
- ❖ reducerea cu 50 ÷ 60 % a conținutului de proteine instabile față de valorile inițiale din vinurile albe tinere se realizează prin administrarea bentonitei sodice activate [192];
- ❖ diminuarea conținutului substanțelor fenolice instabile cu 30 ÷ 50 % și cel al polizaharidelor până la 35 % față de valorile inițiale în vinurile roșii se efectuează prin administrarea gelatinei de tip *Pulviclar S.*;

❖ condițiile optime de operare în procesul de sorbție a proteinelor de către bentonita sodică activată includ: doza de bentonită în limitele $40 \div 60$ g/hl; pH-ul inferior valorii de 3,2; titrul alcoolic volumic de maxim 14 % vol.; temperatura de 293 K și timpul de realizare a reacției cuprins în limitele $10 \div 15$ minute;

❖ procesul de adsorbție a proteinelor de către bentonita sodică activată din vinurile albe decurge conform reacției de ordinul pseudo-doi (Ho și McKay) cu valori ale coeficientului de determinare (R^2) cuprinse în limitele $0,9951 \div 0,9979$. Datele experimentale se înscriu mai bine în izoterma de tip Freundlich – sorbția este heterogenă și nerestricționată de formarea monostratului de molecule adsorbite pe suprafața sorbantului. Adsorbția studiată s-a dovedit a fi de tip electrostatică, iar valoarea parametrului empiric de heterogenitate a suprafeței ($1/n$) crește concomitent cu temperatura;

❖ valorile constantelor termodinamice denotă exergonicitatea și natura endotermică a procesului de adsorbție a proteinelor de către bentonita sodică activată din vinurile albe. Valoarea entalpiei de adsorbție constituie 8696,32 J/mol, ceea ce excede maximum de 5 kJ/mol a procesului de fizi-sorbției;

❖ aplicarea agenților de cleire (sub formă de suspensie fierbinte suprasaturată în THK) în vinul răcit, menținerea, decantarea și filtrarea izotermă (excluderea solubilizării precipitatului cristalin format) exclude tratarea repetată a vinurilor și optimizarea procesului de stabilizare cristalină. Eficiența acestui procedeu este de la 2 până la 4 ori mai mare decât tratarea pe etape în aceleași condiții. Reducerea compușilor determinanți ai instabilității coloidale constituie $20 \div 50$ %, iar consumul agenților de cleire este de până la 2 ori mai mic comparativ cu tratarea la temperaturi pozitive;

❖ valorile calculate ale parametrilor termodinamici și cinetici ai reacției de stabilizare cristalină evidențiază exergonicitatea, caracterul exotermic, și cel chimic al acesteia. Viteza de formare și precipitare a THK este de 4 – 5 ori mai mare la aplicarea procedurii sus-numit comparativ cu procedeul clasic până la $6/8$ din timpul de stabilizare, după care devine triplă la etapele finale ale stabilizării la temperatura de 268 K;

❖ factorul de frecvență cu valoare înaltă și valoarea medie a energiei de activare explică viteza moderată a procesului studiat. Echilibrul termo-chimic al reacției se stabilește mai rapid la temperaturi reduse, astfel, viteza de reacție se dublează pentru vinurile produse prin schema clasică și se triplează la vinurile produse prin schema II și III, la reducerea temperaturii cu 10 grade în aceleași condiții de tratare [194]. Acest lucru este determinat de conținutul redus cu $15 \div 20$ % a componentelor organice cu rol de coloizi protectori (încetinesc procesul de precipitare a THK) în vinurile produse prin schema II și III.

4. STABILIZAREA COMPLEXĂ A VINURILOR TINERE ÎNAINTE DE ÎMBUTELIERE

Stabilitatea complexă a vinurilor îmbuteliate constituie un indice de calitate determinat de nivelul de eficiență a procedeelor aplicate pentru asigurarea acesteia. În acest capitol sunt prezentate rezultatele referitoare la stabilizarea vinurilor tinere prin administrarea inhibitorilor chimici, agenților de sulfitare, interdependența temperaturii de saturație și factorii fizico-chimici selectați (în număr de 6), precum și finalitatea practică a cercetărilor efectuate (aplicarea în condițiile de producere a 2 scheme tehnologice și brevete de invenție).

4.1. Impactul inhibitorilor chimici asupra procesului de precipitare cristalină în vinuri

Practica oenologică a demonstrat că vinurile consistente, puțin limpezite formează un sediment tartric mai redus decât cele ușoare, avansat stabilizate. Astfel s-a conchis că, stabilitatea tartrică a primilor se datorează prezenței unor coloizi inhibitori ai precipitării THK, care sunt îndepărtați printr-o limpezire medie spre avansată.

În literatura de specialitate este descrisă menținerea stabilității complexe prin administrarea inhibitorilor organici și minerali în vinuri înainte de îmbuteliere. Eficiența acestor produse a fost studiată în unele loturi de vin din regiuni vitivinicole internaționale, dar la nivel național de practică oenologică studii similare nu au fost realizate. Din aceste considerente, s-a studiat capacitatea unor inhibitori organici și anorganici de a menține vinul în starea metastabilă (Figura 1.12 din capitolul 1.3.3) a echilibrului sărurilor tartrice. Studiul s-a realizat asupra 4 loturi de vin (alb și roșu) ce prezintă stabilitate coloidală și instabilitate cristalină, iar inhibitorii utilizați au fost: manoproteina [96], carboximetilceluloza (polizaharid vegetal) [28, 29] și acidul metatartric (hemipolilactida acidului tartric obținută chimic) [48, 124]. Mecanismul de inhibare a cristalizării sărurilor tartrice și precipitărilor coloidale de către inhibitorii chimici și organici utilizați a fost descris în compartimentul 1.2.2. Aceste preparate oenologice au fost dozate în 4 vinuri experimentale cu valoarea gradului de instabilitate tartrică (calculat conform expresiei 2.10) cuprins între 7,4 și 18,6 %. Cantitățile administrate ale inhibitorilor examinați au fost stabilite pe bază de microprobe reprezentând valori stipulate în regulamentul OIV [127] și documentele normative de ramură [126]. Parametrii de control ai stabilității coloidale și cristaline au constituit rezultatele testului de refrigerare, cu tanin la cald și calcularea temperaturii de saturație (T_{sat}), descrise în compartimentul 2.2 [14, 160]. Dozele inhibitorilor utilizați și efectul realizat în probele de vin sunt incluse în Tabelul 4.1 ce denotă eficiența redusă a manoproteinei comparativ cu ceilalți inhibitori utilizați.

Tabelul 4.1. Dependența duratei de stabilitate tartrică a probelor de vin în funcție de tipul inhibitorului și doza administrată în regim staționar la temperatura de 15 °C.

Nr crt.	Denumirea inhibitorului și tipul vinului	Doza administrată, g/hl	Valoarea gradului inițial de instabilitate tartrică, GIT %	Prezența cristalelor de tartrat și precipitărilor coloidale în vinuri, observații vizuale după menținerea timp de 6 zile la – 5°C, zile
1	MP administrată în vinul alb Chardonnay	0 15 25 60	22,72	1 4 4 6
2	MP administrată în vinul alb Pinot Blanc	15 60	21,54	3 8
3	CMC administrată în vinul alb Chardonnay	10	19,25	42
4	MP administrată în vinul alb Chardonnay	0 15 30 45	14,25	19 68 84 100
5	MP administrată în vinul alb Chardonnay	40	7,60	160
6	MetA administrat în vinul alb Chardonnay	10	7,60	270
7	CMC și MetA administrate în vinul alb Chardonnay	2 și respectiv 10	4,10	> 300
8	MP administrată în vinul roșu Pinot Noir	45	16,24	46
9	MetA administrat în vinul roșu Pinot Noir	10	12,67	110
10	MetA și MP administrate în vinul roșu Pinot Noir	10 și respectiv 25	11,43	160
11	CMC administrată în vinul roșu Pinot Noir	2	12,60	> 180

Notă: MP – manoproteina, CMC – carboximetilceluloza și MetA – acid metatartric.

Inhibitorul manoproteina la doza maximă de 60 g/hl nu a realizat mărirea semnificativă a duratei de stabilitate complexă în vinul cu valoarea gradului de instabilitate tartrică de 22,72 %. Din cele prezentate, s-a conchis dependența eficienței inhibitorilor utilizați de gradul inițial de instabilitate tartrică a probei. Administrarea inhibitorilor chimici și organici devine inutilă la valori mari ale gradului de instabilitate tartrică, datorită prezenței excesive a coloizilor instabili, a

acidului tartric și a ionilor de potasiu [195]. Efectul inhibitor al produselor utilizate a fost mai semnificativ în probele de vin alb comparativ cu cel roșu, astfel, se recomandă administrarea acestora cu precădere la stabilizarea vinurilor albe. Administrarea inhibitorilor studiați produce reducerea de pînă la 0,2 g/l a acidității totale, variația pH-ului cu $\pm 0,03$ unități comparativ cu valorile inițiale, ceea ce nu modifică semnificativ caracteristicile fizico-chimice ale probelor. S-a descris un efect de durată ce depășește 180 zile la administrarea concomitentă a inhibitorilor carboximetilceluloza și acid metatartric, confirmînd rezultatele studiilor similare din literatura de specialitate [19 – 21]. Evoluția parametrul cromatic – intensitatea colorantă în funcție de doza și tipul inhibitorului administrat în probele examinate este prezentată în Figura 4.1. Conform reprezentărilor la administrarea manoproteinei în vin s-a descris diminuarea intensității colorante în limitele $1,54 \div 4,10$ % și de $4,10 \div 8,72$ % la administrarea carboximetilcelulozei.

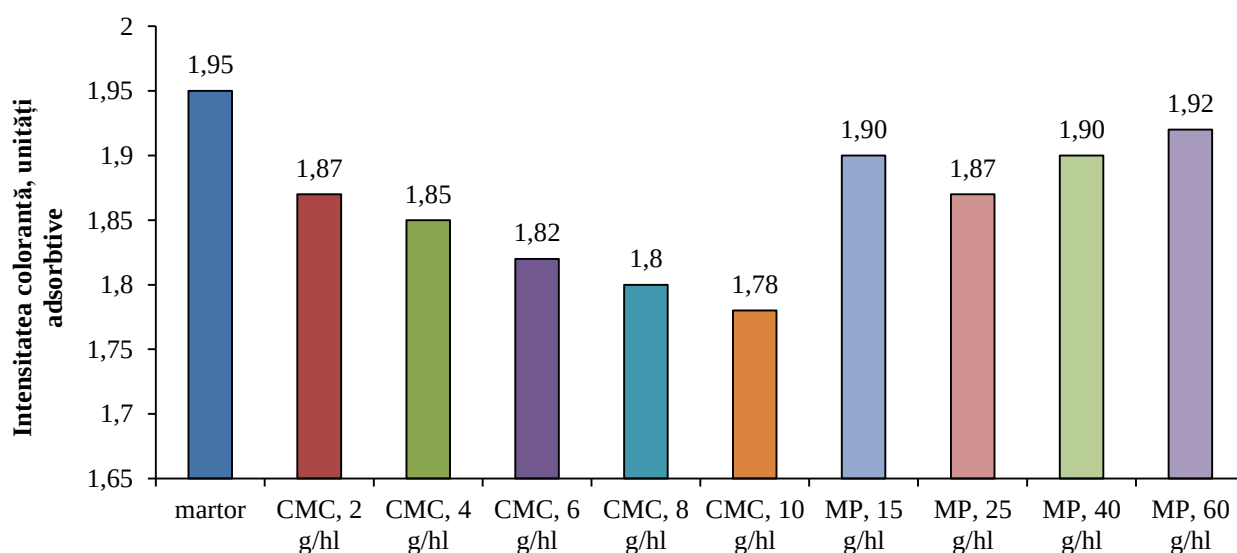


Fig. 4.1. Variația intensității colorante a vinului în funcție de doza de CMC și MP administrate (observații vizuale ale cristalizării sărurilor tartrice după 6 zile la temperatura de -5°C).

În aceleași condiții de studiu (gradul de instabilitate tartrică, tipul vinului și condiții de păstrare), eficiența inhibitorilor examinați în vinurile tinere crește în ordinea: manoproteina < carboximetilceluloza < acid metatartric < mixtură 1:1 în masă a acidului metatartric și carboximetilcelulozei. Această diferență dintre eficiențele inhibitorilor studiați ar putea fi explicată prin numărul mic de grupări cu sarcină negativă al MP, prin efectul protector al MetA față de microcristale THK și prin acțiunea dublă a CMC (coloid protector și număr mare de grupări carboxil cu sarcină negativă).

Din literatura de specialitate [21, 107] se cunoaște faptul că durata eficienței MetA este dependentă de temperatura de păstrare a vinurilor îmbuteliate, recomandată fiind de $10 \div 12^{\circ}\text{C}$, de aceea studiul dat nu s-a realizat. Referitor la inhibitorul CMC a fost oportun studiul dozei

acestui asupra stabilității complexe a vinurilor albe în aceleași condiții de păstrare și de mediu. Astfel, în 6 probe de vin Chardonnay (GIT= 7,6 %, TAV= 12,6 % vol.) stabile proteic s-a administrat carboximetilceluloza în diapazonul de concentrație 2 ÷ 10 g/hl, probele s-au amestecat și s-au menținut timp de 90 zile la temperatura de 12 ÷ 14 °C. Periodic s-a determinat stabilitatea cristalină a probelor prin realizarea testului de refrigerare, determinându-se la finele perioadei eficiența globală a carboximetilcelulozei. Rezultatele obținute, raportate la 100 % sunt prezentate în Figura 4.2, conform diagramei ponderea maximală de stabilitate cristalină s-a realizat în proporție de 75 % la doza de 2 g/hl și minimală de 3 % la 10 g/hl în probele de vin.

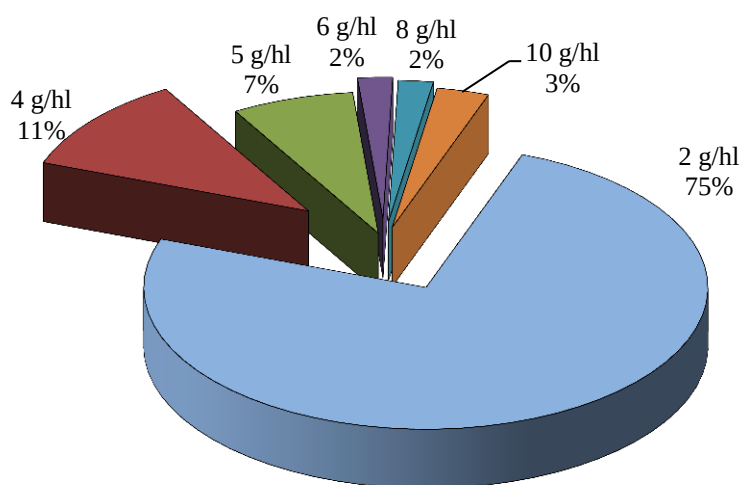
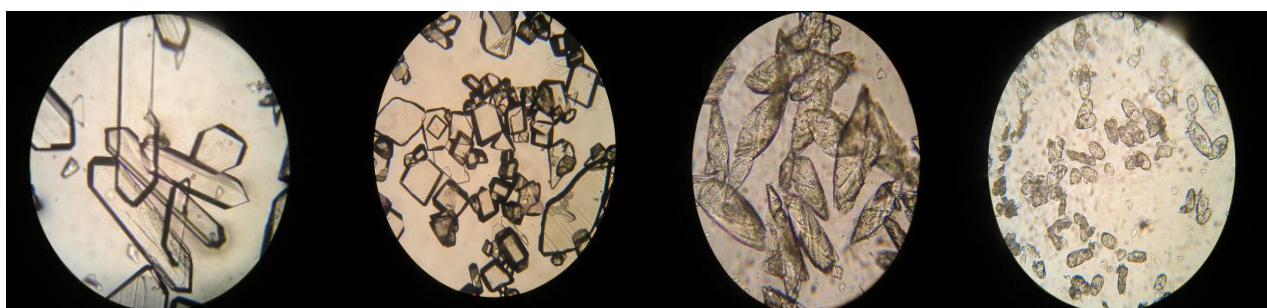


Fig. 4.2. Ponderea procentuală a vinurilor stabile cristalin în dependență de doza carboximetilcelulozei administrate.

Eficiența relevantă poate fi asociată cu valoarea redusă a gradul de instabilitate tartrică a vinurilor iar majorarea dozei de carboximetilceluloză determină efectul invers al acestui inhibitor [196]. Aceste probe de vin au fost examinate microscopic după păstrarea 12 zile la temperatura de – 5 °C, rezultatele sunt expuse în Figura 4.3.



a) proba martor

b) proba cu 2 g/hl

c) proba cu 5 g/hl

d) proba cu 10 g/hl

Fig. 4.3. Observații microscopice ale cristalelor tartrice din proba de vin alb Chardonnay la administrarea lor cu diferite cantități de CMC (rezoluția 160/0,17).

Din imaginile prezentate se remarcă majorarea efectul inhibitor al CMC asupra formei și dimensiunilor cristalelor sedimentate, adată cu creșterea dozei administrate în proba de vin alb. În proba martor s-au format cristale regulate și transparente de THK, de formă dreptunghiulară și parțial rombice (10 %), cu colțurile ușor retezate și cu dimensiuni de până la 1,5 mm lungime. Cristalele preponderent rombice, regulate și de dimensiuni mai mici față de proba martor s-au format în proba cu 2 g/hl carboximetilceluloză. La conținuturi mari ale acestui inhibitor cristalele precipitate au fost de dimensiuni mici ($l < 0,7$ mm), deformate, de formă alungită și cu transparență redusă comparativ cu proba martor [197].

4.2. Influența agenților de sulfitare folosiți înainte de îmbuteliere asupra stabilității complexe a vinurilor

Utilizarea anhidridei sulfuroase (SO_2) în industria vinicolă a fost oficializată prin decretul emis de regele Prusiei în 1487 (Europa). Actualmente, în țările vitivinicole limitele admise de anhidrida sulfuroasă sunt reglementate prin documente normative oficiale [127, 198] pentru diferite tipuri de vin. În dependență de necesitățile și posibilitățile tehnice și tehnologice ale întreprinderilor industriale, sulfitarea se efectuează folosind în calitate de sursă a dioxid de sulf: acidul sulfuros, sulful nativ, dioxidul de sulf lichefiat și săruri ale acidului sulfuros (meta – și sulfiții) [53, 89]. Principala inconveniență în folosirea dioxidului de sulf lichefiat este toxicitatea înaltă și echipamentele speciale de dozare în produsele industriale (acțiunea corozivă a SO_2). Utilizarea metabisulfidului de potasiu drept agent de sulfitare a produselor vinicole (vin, must, mistelă, etc.) determină majorarea conținutului de potasiu și reducerea acidității titrabilă totale, fapt ce limitează domeniul de utilizare a acestui produs chimic doar la primele etape de fabricare a acestora.

Din aceste considerente, s-a recurs la elaborarea și studierea unui agent de sulfitare inofensiv, cu toxicitate redusă și care păstrează stabilitatea cristalină (diminuarea riscurilor de apariție a tulburărilor cristaline) a produselor vinicole în care a fost administrat. Limitele anhidridei sulfuroase în vinul tânăr sunt stabilite la 30 mg/l formă liberă și de 200 mg/l conținut total. Realizarea sarcinii propuse s-a axat pe determinarea raportului molar de precipitare între metabisulfidul de potasiu și acidul tartric din soluția etalon de anhidridă sulfuroasă, precum și evaluarea stabilității cristaline a 2 probe de vin alb tânăr vinurilor în care a fost folosită această soluție pentru sulfitare înainte de îmbuteliere. Stabilirea raportului de interacțiune (R) a necesitat determinarea conținutului speciilor reactante (acid tartric și metabisulfid de potasiu) ale reacției globale 2.18. Pentru aceasta în 8 cilindre de capacitatea 100 ml s-au turnat 30 ml soluție de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (100 g/l) și s-au adăugat consecutiv 10; 12; 14; 14,5; 15; 16; 18 și 22 ml de soluție de acid tartric (270 g/l).

Conținutul cilindrelor a fost amestecat, menținut la temperatura camerei timp de 12 ore și decantate de pe sedimentul format. În aceste probe concentrația de masă a ionilor de potasiu și condițiile de mediu sunt constante, variind doar cea a acidului tartric conform descrierii din Figura 4.4.

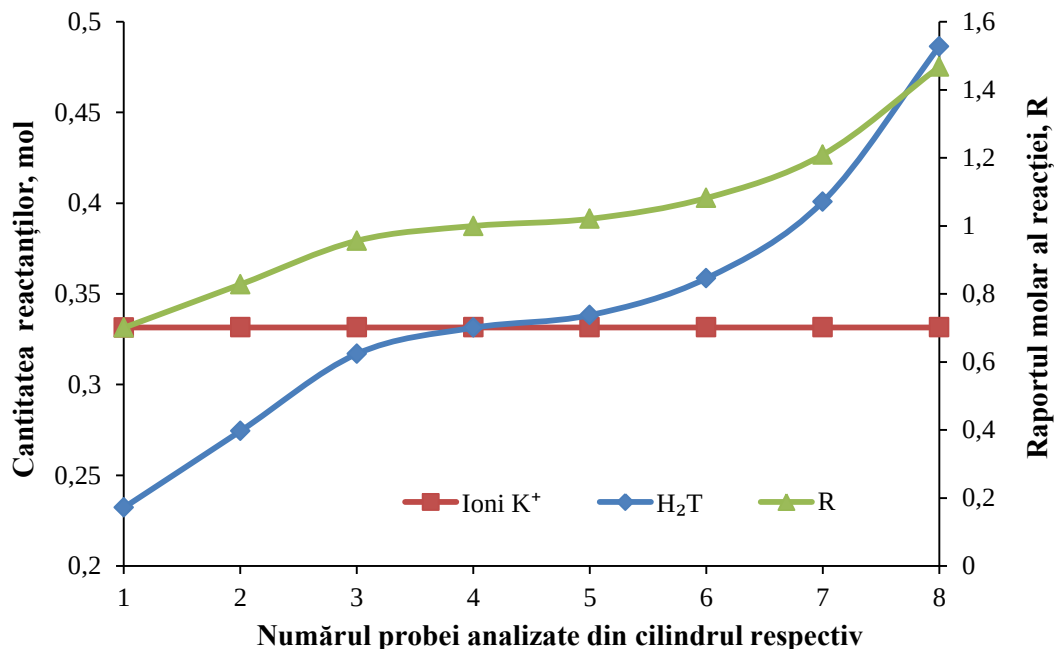


Fig. 4.4. Evoluția cantității și raportului molar al reactanților în soluțiile agentului de sulfitare ($C_{K_2S_2O_5} = 100$ g/l; $C_{SO_2} = 52,108$ g/l; $M_{H_2T} = 150$ g/mol; $M_{K_2S_2O_5} = 222,2$ g/mol).

Din cele expuse în Figura 4.4 s-a stabilit că punctul de intersecție a dreptei ce descrie cantitatea de potasiu și curba cantității acidului tartric este momentul de atingere a echilibrului cantitativ al reacției. Valoric acesta a constituit 0,3315 mol pentru speciile reactante, corespunzător valorii 0,9995 a raportului molar ($R = \eta_{H_2T} / \eta_{K_2S_2O_5}$). Estimarea riscului de apariție a precipitărilor tartrice s-a efectuat prin calcul matematic al valorii potasiului restant în fiecare soluție a agentului de sulfitare, dependență inclusă în Figura 4.5. Concentrația de masă a ionilor de potasiu (g/l) restanți a descrescut concomitent cu creșterea volumului de acid tartric participant la reacție. În soluția din cilindru nr. 4 conținutul restant al potasiului a fost minim (0,0002 g/l) iar administrarea acesteia în vinuri înainte de îmbuteliere nu crează riscul precipitărilor tartrice pe durata păstrării produsului finit îmbuteliat. Această soluție etalon de 5,22 % anhidridă sulfuroasă s-a obținut prin amestecarea 14,5 ml soluție acid tartric (270 g/l) și 30 ml soluție metabisulfid de potasiu (100 g/l). Astfel, raportul stoechiometric real al reacției de precipitare tartrică în soluția etalon a constituit 1,305 valoare apropiată de cea teoretică 1,35.

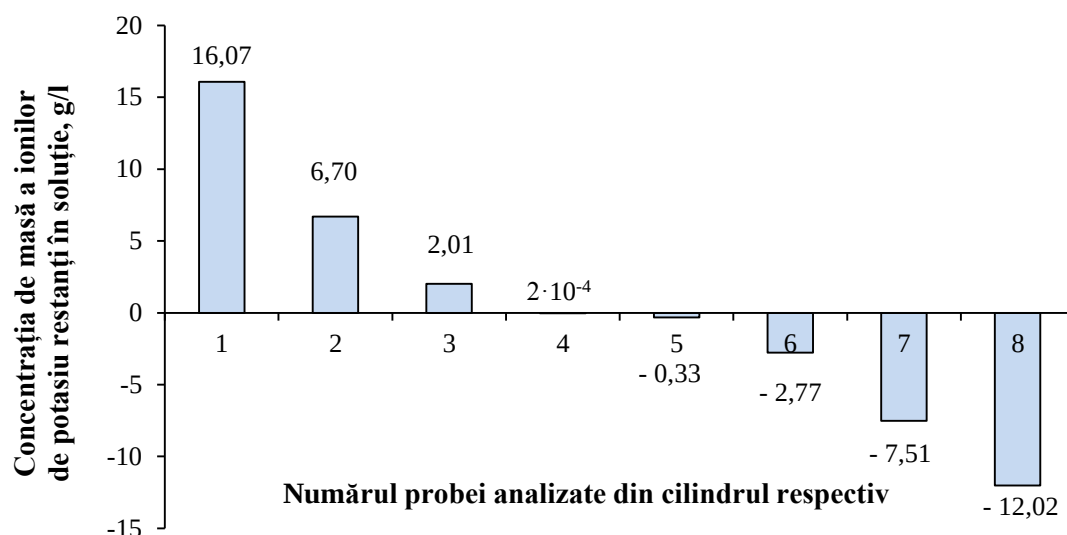


Fig. 4.5. Valoarea concentrației de masă a ionilor de potasiu în cele 8 soluții ale agentului de sulfitare.

Valoarea pozitivă „+” a concentrației de masă a ionilor de potasiu denotă conținutul excesiv iar valoarea negativă „-” descrie conținut necesar pentru precipitarea completă a acidului tartric administrat în soluția respectivă.

Pentru precizarea concentrației optime ce asigură precipitarea tartrică completă s-a studiat variația conținutului de potasiu restant și a raportului molar al reactanților din soluția etalon cu concentrație variabilă de 50 și 100 g/l metabisulfid de potasiu. Conform dependențelor descrise în Figura 4.6 s-a evidențiat un echilibru al precipitărilor tartrice la volume diferite ale reagenților (valoarea R superioară unității), efect explicat prin gradul mare de solvatare a speciilor reactante. Stabilirea raportului de reacție la concentrația de 50 g/l metabisulfid de potasiu nu a prezentat interes din premiza că în industria vinicolă se operează cu soluția de 100 g/l $K_2S_2O_5$ ce generează conținutul de 52,108 g/l sau 5,22 % anhidridă sulfuroasă.

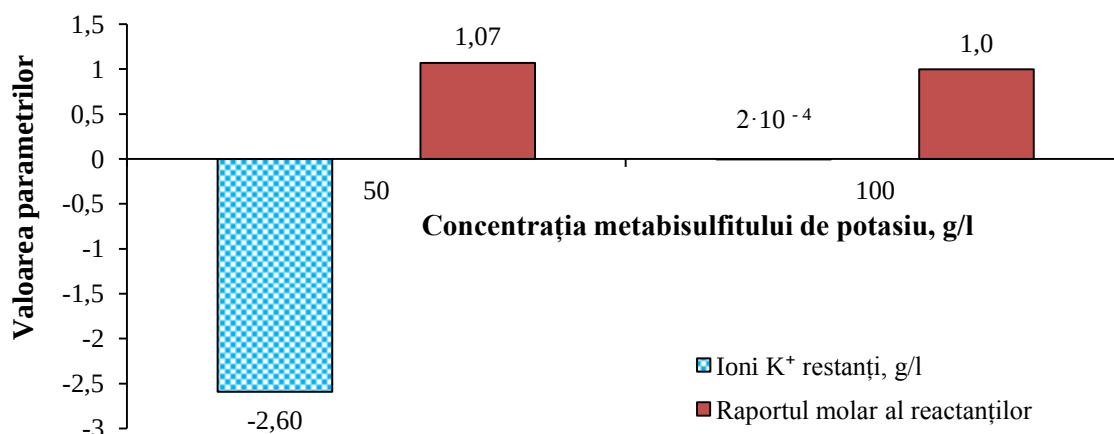


Fig. 4.6. Evoluția concentrației de masă a ionilor de potasiu restanți și a raportului molar al reactanților în funcție de concentrația soluției de sulfitare ($V_{H_2T} = 14,5$ ml, $C_{H_2T} = 270$ g/l și $V_{K_2S_2O_5} = 30$ ml).

Reeșind din cele menționate, partea secundă a sarcinii propuse – evoluarea stabilității cristaline a vinurilor sulfitate cu soluția etalon de anhidridă sulfuroasă înainte de îmbuteliere, s-a realizat pe două loturi de vin alb tânăr din soiurile Chardonnay și Pinot Blanc cu stabilitate complexă. Proba martor a constituit același vin în care ca agent de sulfitare s-a utilizat metabisulfitul de potasiu în doză maximă de 200 mg/l. Conținutul anhidridei sulfuroase în loturile experimentale s-a ajustat cu soluția etalon nr. 4 iar în proba martor cu metabisulfit de potasiu. Acestea au fost păstrate 48 ore la temperatura de -4°C , iar la finele perioadei au fost examinate microbiologic, determinându-se parametrii specifici și calculată temperatura de saturație în probe. Drept rezultat, mostrele de vin în care s-a ajustat doza de anhidridă sulfuroasă, înainte de îmbuteliere, cu soluția nr.4 de anhidridă sulfuroasă, nu și-au schimbat stabilitatea cristalină (absența precipitatului tartric), iar valoarea temperaturii de saturație a rămas constantă. Probele martor au descris o ușoară instabilitate cristalină (prezența cristalelor tartrice în număr redus și de dimensiuni mici), iar valoarea temperaturii de saturație s-a mărit în limitele $2,2 \div 3,4^{\circ}\text{C}$. Această instabilitate cristalină a probelor martor a fost determinată de dizolvarea unor cantități considerabile de potasiu din metabisulfitul utilizat, generând schimbarea echilibrului fizico-chimic al tartraților, cu precipitarea ulterioară a acestora.

În baza rezultatelor studiului descris, recomandăm utilizarea în calitate de agent de sulfitare a produsele vinicole, soluția etalon pe bază de metabisulfit de potasiu și acid tartric, din care preventiv a fost eliminat sedimentul cristalin format. Modalitatea dată de pregătire a soluției de anhidridă sulfuroasă extinde domeniul de utilizare a sulfiților la toate etapele de producere a băuturilor alcoolice. Concomitent, pregătirea prealabilă a soluției de metabisulfit de potasiu (100 g/l) și acid tartric (270 g/l), urmată de amesturarea acestora în raport de 2:1 după volum permite asigurarea unui raport molar al reacțiilor apropiat de cel stoechiometric teoretic dintre metabisulfitul de potasiu și acidul tartric.

În vederea asigurării calității vinurilor și excluderii problemelor de ordin toxic și aromatic, defectul de dop (eng. – „cork taint”; fr. – „goût de bouchon”) a fost studiat bibliografic, elucidate metodele de contaminare și cele de prevenire a acestui defect în vinuri [199]. Acest defect provoacă pierderi considerabile în fiecare an, estimările conform literaturii de specialitate se ridică la $2 \div 10\%$ din vinurile îmbuteliate în Europa (echivalentul a 1000 milioane euro/an, cercetări realizate în 2006) [200].

4.3. Interdependența factorilor determinanți ai stabilității complexe și temperatura de saturație a vinurilor

Rezultatele experimentale referitoare la producerea și stabilizarea complexă a vinurilor tinere au fost prelucrate statistic prin analiza factorială utilizând metoda suprafeței de răspuns, iar la determinarea coeficienților ecuațiilor de regresie a fost utilizată metoda pătratelor minime, care implică cerințele minimului sumei pătratelor abaterilor parametrului la ieșire (modelul rezultat). Programele utilizate au fost MS Excel, Anova al PC cu pragul semnificației statistice $p < 0,05$ și testul Q la stabilirea gradului de conformitate a rezultatelor experimentale.

Prin modelul factorial s-a investigat efectul simultan al 6 factori selectați, în baza rezultatelor studiului detaliat în compartimentele anterioare, asupra temperaturii de saturație. Pe durata studiului au fost realizate 9 experimente cu 3 repetări în vederea determinării valorii medii și excluderii rezultatelor incerte prin testele Student și Fisher. Prin modelarea matematică a influenței factorilor determinanți ai stabilității complexe este posibilă preconizarea valorii finale a parametrului rezultat. Intervalul de variație al parametrilor determinanți ($X_1 - X_6$) și a celui rezultat este prezentat în Tabelul 4.2, iar ecuațiile de regresie cu coeficienții de corelare respectivi sunt prezentate în Tabelul 4.3.

Tabelul 4.2. Intervalele de variație ai factorilor principali care influențează temperatura de saturație a vinurilor.

Codul parametrului	Denumirea factorului de influență și unitatea de măsură	Intervalul de variație	
		minim	maxim
X_1	Concentrația acidului tartric, g/l	1,5	2
X_2	Concentrația de masă a ionilor de potasiu, mg/l	552	800
X_3	Temperatura de tratare, °C	- 5	5
X_4	Titrul alcoolic volumic (TAV), % vol.	12,0	12,5
X_5	Valoarea pH-ului, unități	2,8	3,4
X_6	Conductivitatea electrică, $\mu\text{S/cm}$	1650	1825
Y	Temperatura de saturație, °C	10,2	13,21

În continuare factorii X_1 - X_6 sunt utilizați sub formă abreviată iar pentru aprecierea denumirii acestora se conduce după tabelul 4.2 la necesitate. Examinând ecuațiile de regresie obținute (Tabelul 4.3) observăm că valoarea temperaturii de saturație (Y) în proba de vin alb a fost influențată pozitiv de X_4 și negativ de complexul factorilor X_1 , X_2 , X_3 , X_5 și X_6 .

Tabelul 4.3. Ecuatiile de regresie și valoarea coeficientului Pearson a probelor de vin.

Nr. crt.	Ecuatia de regresie	Coeficientul Pearson, R
Vin alb Chardonnay		
1	$Y_{1,2} = 3,5922 + 3,7671X_1 + 0,0016X_2$	0,8864
2	$Y_{3,4} = 12,8057 + 0,06X_3 - 0,1899X_4$	0,9071
3	$Y_{5,6} = -6,4820 + 3,2946X_5 + 0,0039X_6$	0,9594
4	$Y_{1,5} = -6,3268 + 4,6411X_1 + 3,0748X_5$	0,7017
5	$Y_{1,4} = -7,3748 + 0,0447X_1 + 1,4428X_4$	0,7926
6	$Y_{4,5} = -36,1790 + 2,1392X_4 + 6,5127X_5$	0,8434
7	$Y_{2,3} = 10,4 + 0,0001X_2 + 0,0530X_3$	0,9550
Vin roșu Pinot Noir		
8	$Y_{1,2} = 13,55 - 0,8438X_1 + 0,0013X_2$	0,9337
9	$Y_{3,4} = 6,5950 - 0,002X_3 + 0,5225X_4$	0,7028
10	$Y_{5,6} = 4,7224 + 0,2082X_5 + 0,0044X_6$	0,8760

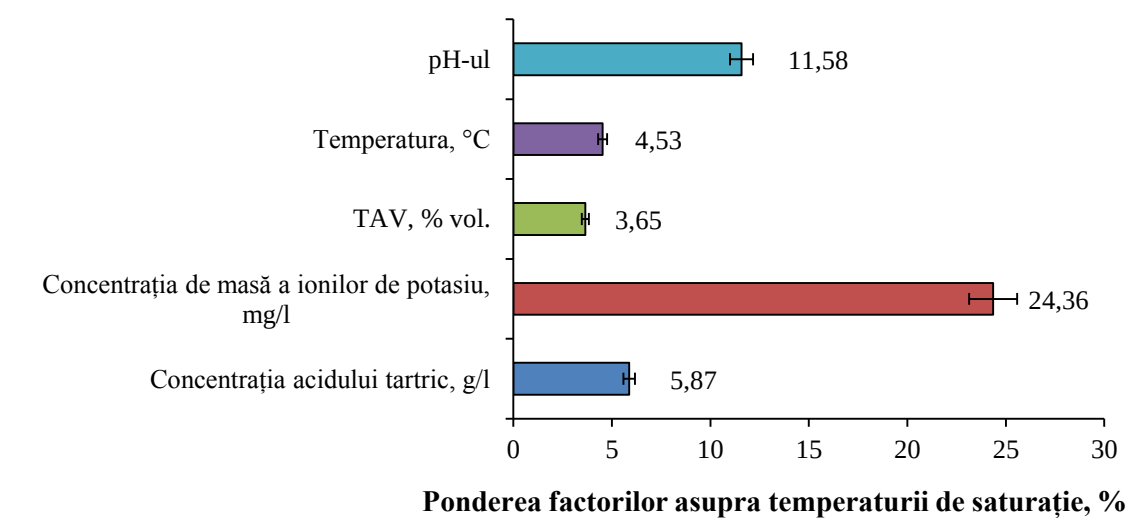
În cazul regrupării factorilor dependența a rămas aceeași pentru parametrul rezultat în proba de vin roșu datorită reactivității și instabilității complexului polifenolic, influența X_1 , X_3 a fost favorabilă și negativă în cazul factorilor X_2 , X_4 , X_5 și X_6 .

Valorile temperaturii de saturație (proba de vin alb) sunt corelate cu variația concentrației de masă a ionilor de potasiu, temperatura, pH-ul, conductivitatea ($R = 0,9554$ și $0,9594$) și mai puțin cu TAV-ul și concentrația acidului tartric ($R = 0,7017$). În schimb la proba de vin roșu corelația a fost maximală pentru concentrația acidului tartric și ionilor de potasiu și minimală pentru TAV. Pentru celelalte probe de vin influența factorilor selectați este asemănătoare, cu mici modificări ale coeficienților din ecuațiile de regresie.

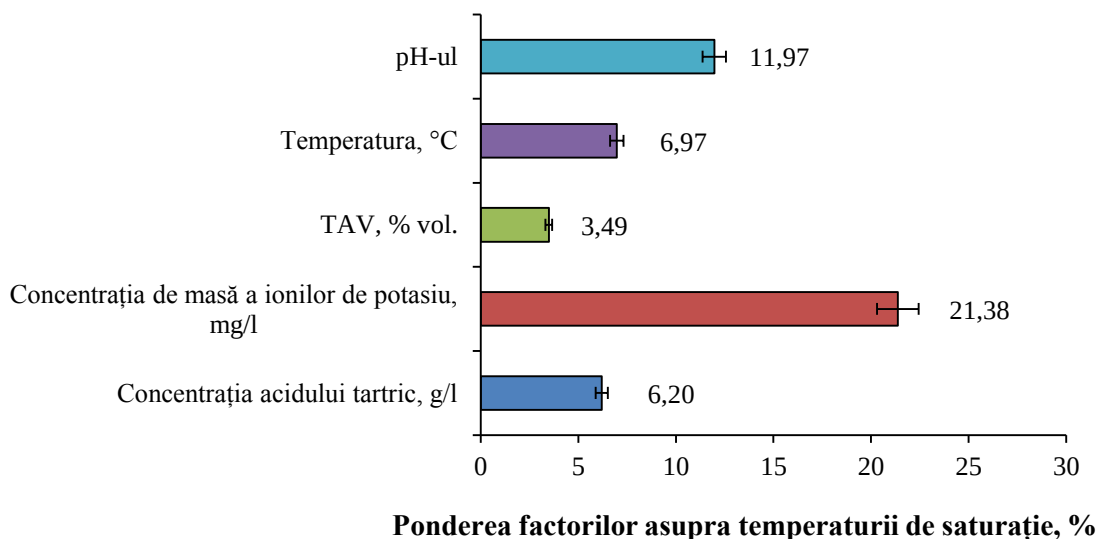
Analiza dependențelor dintre factorii selectați ($X_1 - X_6$) și temperatura de saturație a permis concluzionarea faptului că stabilitatea complexă a vinurilor tinere examinate este în strînsă dependență de concentrația ionilor de potasiu, temperaturii și pH-ului [85, 201].

În vederea validării dependențelor stabilite prin ecuațiile de regresie din Tabelul 4.3 s-a construit diagrama Pareto, care a confirmat influența majoră a concentrației ionilor de potasiu și acidului tartric, pH-ului asupra parametrului rezultat – temperatura de saturație, conform descrierilor din Figura 4.7.

Ponderea procentuală a factorilor selectați a fost diferită pentru cele 2 probe de vin tânăr, astfel că, pentru cel alb concentrația de masă a ionilor de potasiu a acționat maximal cu 24,36 % și minimal de 3,65 % pentru titrul alcoolic volumic. În vinul roșu influența temperaturii a crescut cu 2,34 % și s-a micșorat cu 3,0 % ponderea ionilor de potasiu comparativ cu proba albă. Majorarea ponderei temperaturii asupra parametrului rezultat în vinul roșu poate fi explicată prin instabilitatea termică a complexului fenolic ce implică modificarea echilibrului coloidal din sistem și servește ca suport în procesul de creare a micro-cristalelor de THK.



a) vin alb Chardonnay



b) vin roșu Pinot Noir

Fig. 4.7. Diagrama Pareto a factorilor determinanți ai temperaturii de saturație în vinuri. Factorul titrul alcoolic volumic din vinurile tinere ar putea influența cu o pondere mai mare asupra stabilității complexe însă în studiul realizat valoarea sa variaza în limitele 12,0 ÷ 12,5 % vol. ceea ce nu a produs modificări esențiale ale stabilității finale a vinurilor examinate.

Prelucrarea statistică a rezultatelor experimentale a permis stabilirea ecuației globale a dependenței factorilor selectați asupra parametrului rezultat al vinului. Ecuația dată este compusă din 6 modele polinomial de ordinele unu și doi ce aproximează interdependența studiată asupra temperaturii de saturație (Y) pentru fiecare probă de vin, în forma:

a) vin alb Chardonnay

$$Y_{\text{mod}} = 11(-0,0105 \cdot X_1 + 1,047) \cdot (0,0003 \cdot X_2 + 0,7692) \cdot (-0,0034 \cdot X_3 + 1,0309) \cdot (-0,0091 \cdot X_4 + 1,0262) \cdot (-0,0019 \cdot X_5^2 + 0,0064 \cdot X_5 + 1,0971) \cdot (-0,0000028 \cdot X_6^2 + 0,0098 \cdot X_6 - 7,6568). \quad (4.1)$$

b) vin roșu Pinot Noir:

$$Y_{\text{mod}} = 11(-0,0025 \cdot X_1 + 0,9871) \cdot (-0,0004 \cdot X_2 + 1,02) \cdot (-0,0021 \cdot X_3 + 1,0195) \cdot (-0,0094 \cdot X_4 + 0,9205) \cdot (-0,005 \cdot X_5^2 - 0,0193 \cdot X_5 + 1,1565) \cdot (-0,0000028 \cdot X_6^2 + 0,0032 \cdot X_6 + 1,0012). \quad (4.2)$$

Factorii X_5 și X_6 au realizat o influență descrisă printr-un model polinomial de ordinul doi în ambele probe, dat fiind faptul că aceștia sunt factori însumați ai compoziției fizico-chimice a vinurilor. Analiza comparativă a ecuațiilor 4.1 și 4.2 relevă o interdependență similară a factorilor selectați asupra temperaturii de saturație, exceptând factorul X_2 care a realizat o influență pozitivă în vinul alb și negativă în cel roșu. În baza ecuațiilor globale stabilite este posibilă predicția viitoarelor valori ale temperaturii de saturație, corespunzătoare valorilor particulare ale variabilelor de regresie.

În scopul determinării condițiilor optime de stabilizare complexă s-a realizat modelul empiric de dependență a stabilității cristaline de 2 variabile reale în vinul alb Chardonnay, sub formă polinomială de ordinul 2:

$$Y_{\text{mod}} = 42,0714 - 50,5667 \cdot X_1 + 0,3906 \cdot X_2 - 0,481 \cdot X_1 \cdot X_2 + 16,5685 \cdot X_1^2 - 0,00034 \cdot X_2^2 + 0,000418 \cdot X_1 \cdot X_2^2 + 0,1576 \cdot X_1^2 \cdot X_2 - 0,00014 \cdot X_1^2 \cdot X_2^2 \quad (4.3)$$

$$Y_{\text{mod}} = 2822,8 + 10,58 \cdot X_3 - 1797,59 \cdot X_5 - 6,7385 \cdot X_5 \cdot X_3 + 287,22 \cdot X_5^2 - 0,2785 \cdot X_3^2 + 0,1773 \cdot X_5 \cdot X_3^2 + 1,0767 \cdot X_5^2 \cdot X_3 - 0,02833 \cdot X_3^2 \cdot X_5^2 \quad (4.4)$$

unde: $1,5 \leq X_1 (\text{HT}^-) \leq 2 \text{ g/l}$; $500 \leq X_2 (\text{K}^+) \leq 800 \text{ mg/l}$; $-5 \leq X_3 (\text{T}) \leq 5^\circ\text{C}$ și $2,8 \leq X_5 (\text{pH}) \leq 3,4$.

Reprezentarea geometrică a ecuațiilor de regresie obținută (expresiile 4.3 și 4.4) descrie în spațiu o suprafață de răspuns tridimensională, iar reprezentarea grafică prin programul Gruplot 5.0 [202] cu selectarea intervalului de variație al fiecărui factor este expusă în Figura 4.8. Din suprafețele polinomiale expuse s-a relevat că valoarea stabilității cristaline a fost maximă în diapazonul de variație $1,45 \div 1,55 \text{ g/l}$ a conținutului de acid tartric în vinul Chardonnay. Majorarea concentrației de masă a ionilor de potasiu influențează pozitiv stabilitatea vinului, determinînd o dependență liniară a acestuia (Figura 4.8, a).

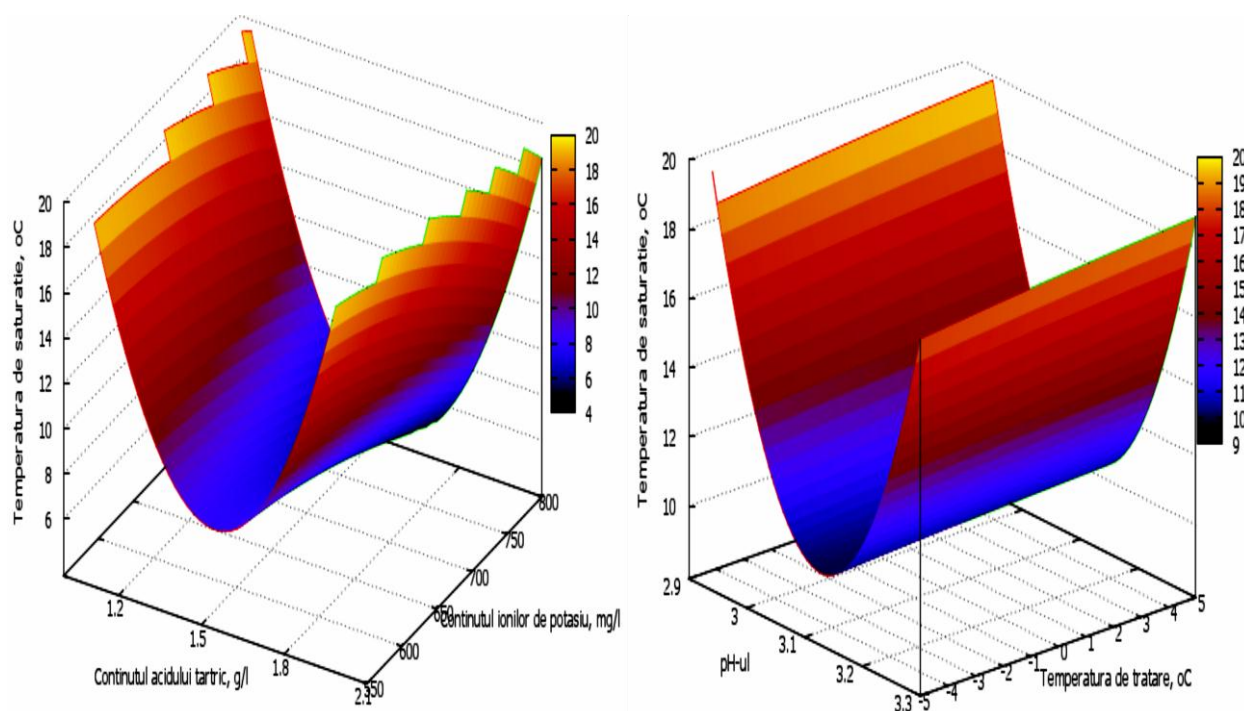
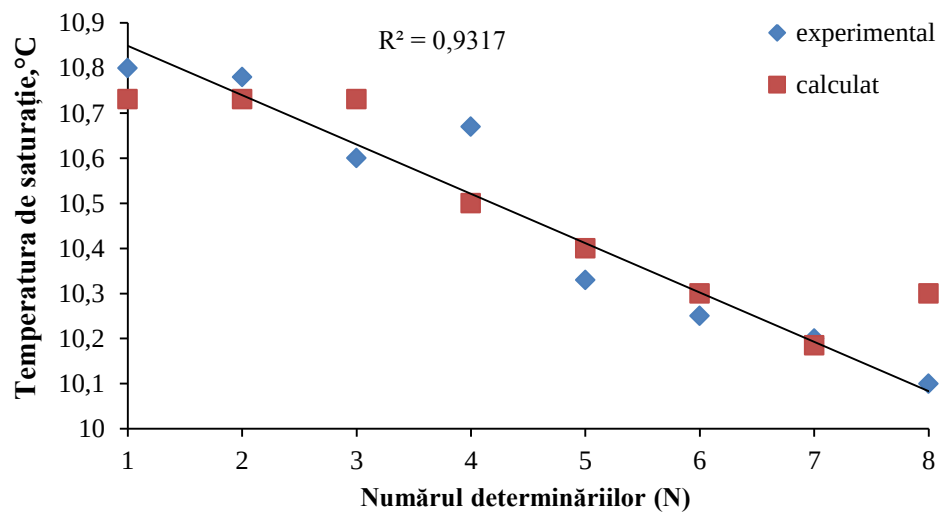
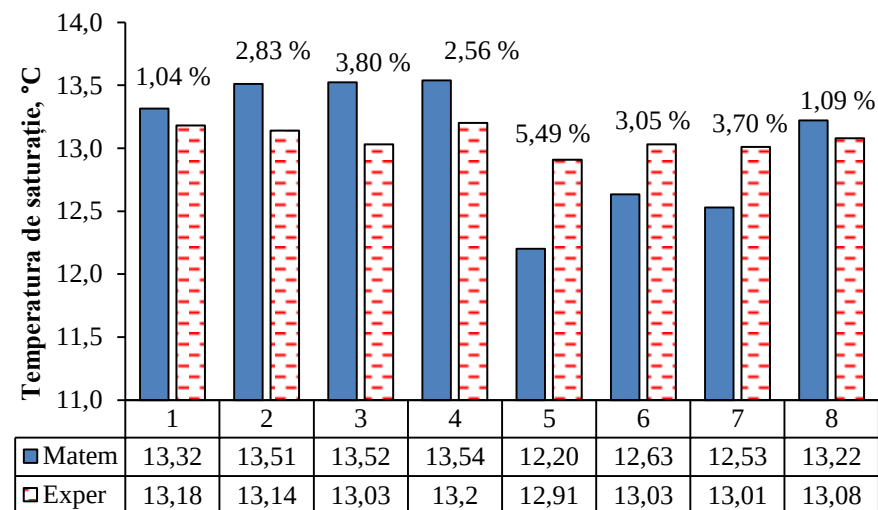
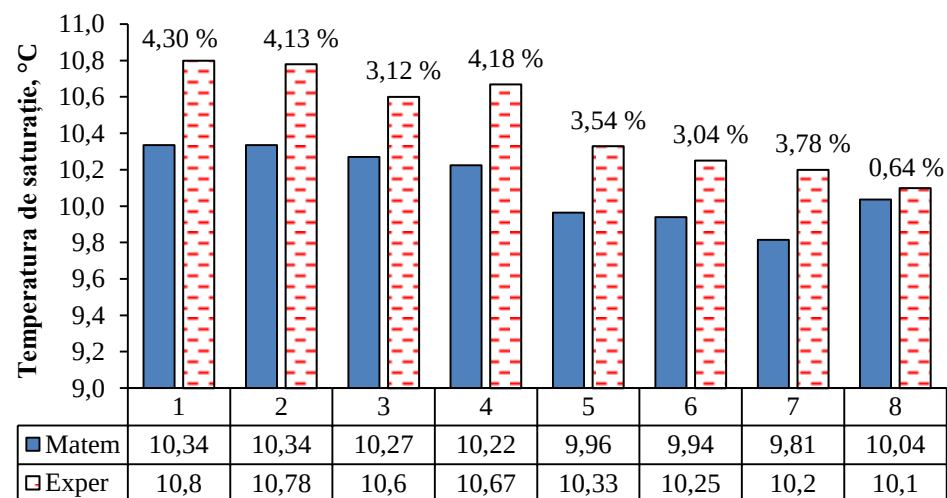


Fig. 4.8. Suprafața de răspuns a variației temperaturii de saturație a vinului alb Chardonnay în funcție de: conținutul acidului tartric și ionilor de potasiu (a), temperatura de tratare și pH-ul vinului (b).

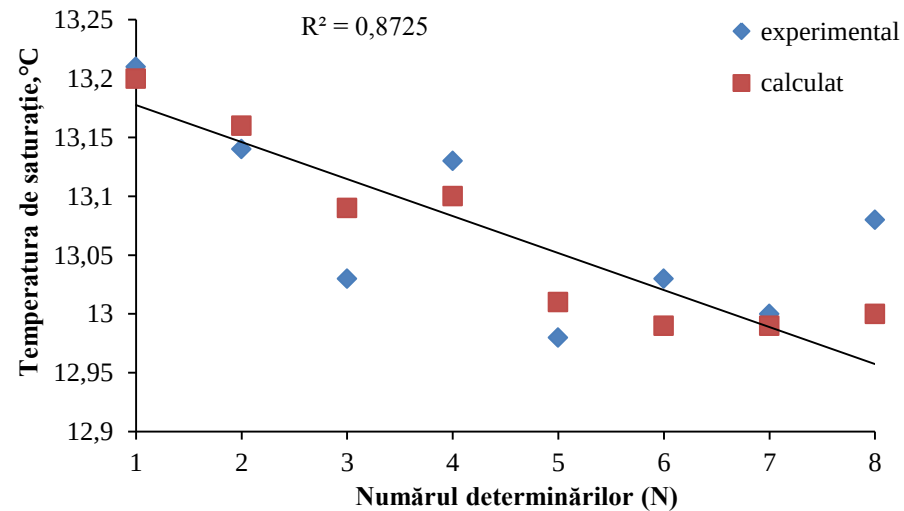
Pentru valorile pH-ului mai mici de 3,08 și mai mari de 3,15 valoarea temperaturii de saturație prezintă valori inferioare limitei de 11 °C (Figura 8, b). Influența celui de-al patrulea factor temperatura de tratare a fost mai evidentă la valori mai mari ale pH-ului [191].

În vederea obținerii unei valori minime a temperaturii de saturație s-a stabilit regimul optim de stabilizare complexă a vinurilor tinere, înregistrat la temperaturi mai mici de 0 °C, conținutul acidului tartric în limitele 1,45 ÷ 1,55 g/l și valoarea pH-ului cuprinsă între valorile 3,08 ÷ 3,15 unități.

Concordanța modelelor matematice obținute, incluse în expresiile 4.1 și 4.2, cu rezultatele experimentale a fost verificată din punct de vedere statistic folosind modelele de regresie Anova (aplicație a programului Excell) și testul Fisher. Rezultatele testului Fisher sunt incluse în Tabelul 4.4, din care rezultă valoarea coeficientului Fisher (F) mult superioară unității iar cea a semnificației statistice a constituit valoarea de 0,0115 pentru proba de vin alb și respectiv, 0,0094 pentru cea roșie. Conformitatea modelului matematic cu rezultatele experimentale a fost confirmată de valoarea semnificativă a coeficientului R^2 de 0,8725 și 0,9317. Astfel, modelul matematic estimat este relevant prin adecvarea datelor experimentale, descriind fenomenul cu $p < 0,05$, explicând 87,25 % și respectiv 93,17 % dintre variațiile parametrului rezultat, datele sunt semnificative și reproductibile.



a) vin alb Chardonnay



b) vin roșu Pinot Noir

Fig. 4.9. Validitatea modelului matematic al temperaturii de saturație cu rezultatele experimentale în probe de vin experimentale.

Tabelul 4.4. Valorile testului Fisher dintre datele experimentale și modelul matematic în vinuri.

Proba de vin	Valorile examinate	SP	dF	MP	F	p	R ²
Vin alb Chardonnay	Model	891,42	7	127,35	11,25	0,0115	0,8725
	Rezidual	79,26	7	11,32			
Vin roșu Pinot Noir	Model	1445,17	7	206,45	13,07	0,0094	0,9317
	Rezidual	110,47	7	15,78			

Notă: SP – suma pătratelor; dF – gradele de libertate; MP – media pătratelor; F – factorul Fisher, p – semnificația statistică și R² – coeficientului de determinare.

Concordanța dintre modelul matematic și cel experimental este redată în Figura 4.9, din care se remarcă corelarea bună a datelor ceea ce a oferit o precizie adecvată a procesului investigat. Diferența procentuală a acestor date se încadrează în limitele 0,64 ÷ 5,5 %, ceea ce corespunde cerințelor de maxim 8%.

4.4. Optimizarea procesului de producere și stabilizare a vinurilor tinere

Particularitățile tehnologice ale sortimentul de vinuri tinere se bazează pe valorificarea și păstrarea la maxim a potențialului tehnologic al strugurilor și cel curativ descris de substanțele fenolice, proprietățile oxidante și antiradicalice ale acestora. În baza rezultatelor obținute în urma cercetărilor efectuate pe parcursul anilor 2012 – 2015 referitoare la perfecționarea schemelor tehnologice de producere și procedeele de stabilizare a vinurilor tinere cu o stabilitate complexă majorată, a fost posibilă recomandarea și aplicarea în practică a două scheme tehnologice optimizate pentru fiecare tip de vin (alb și roșu).

Schema tehnologică de producere și stabilizare a vinului alb sec tânăr este prezentată în Figura 4.10 și include următoarele operațiuni tehnologice:

1. recoltarea strugurilor cu concentrația zahăruri în limitele 180 ÷ 220 g/l, concentrația acizilor titrabili 7 ÷ 8 g/l și gradul de alterare al strugurilor inferior 5 % din volumul total;
2. transportarea strugurilor în recipiente de plastic cu capacitatea de 50 kg la întreprindere;
3. recepționarea strugurilor, sulfitatea (1,5 ÷ 2 mg/kg) și administrarea bentonitei pulbere 0,25 ÷ 0,5 g/kg;
4. desciorchinarea și zdrobirea strugurilor cu eliminarea chiorchinelor;
5. criomacerarea timp de 18 ÷ 24 ore a mustuielii la temperatura de 5 ÷ 10 °C;
6. scurgerea și presarea mustuielii în prese pneumatice cu randamentul de 73 ÷ 76 dal/t;
7. deburbarea, sulfitatea și administrarea enzimelor pectolitice, levurile seci active în mustul fermentativ;

8. post-fermentarea alcoolică timp de 7 ÷ 8 zile la temperatura inferioară valorii de 20 °C;
9. limpezirea și decantarea vinului materie primă de pe sedimentul de drojdie, sulfitarea (15 ÷ 25 mg/l forma liberă);
10. odihna vinului timp de 10 zile la temperatura de 12 °C cu menținerea vaselor pline;
11. tratarea complexă a vinului timp de 3 ÷ 4 zile prin administrarea suspensie fierbinți de bentonită în vinul pre-răcit la temperatura de - 4 ÷ - 5°C;
12. filtrarea izotermă a vinului cu evacuarea sedimentului format;
13. odihna vinului tratat timp de 30 zile și ajustarea dozei de SO₂ (25 ÷ 30 mg/l forma liberă);
14. îmbutelierea sterilă a vinului;
15. depozitarea buteliilor de vin la temperatura de 12 ÷ 16 °C și comercializarea ulterioară.

Obținerea și stabilizarea vinului roșu tânăr se realizează prin schema expusă în Figura 4.11 ce include următoarele operațiuni tehnologice:

1. recoltarea strugurilor cu concentrația zahăruri de 200 g/l și gradul de alterare inferior 5 %;
2. transportarea strugurilor în recipiente de plastic cu capacitatea de 50 kg la întreprindere;
3. recepționarea calitativă și cantitativă a strugurilor cu selectarea celor striviți și alterați;
4. desciorchinarea strugurilor intacti și încărcarea bobitelor în vase ermetice, sulfitarea părții lichide (25 ÷ 30 mg/l) și dozarea dioxidului de carbon ($w_{CO_2} = 96 \%$);
5. macerarea carbonică la temperatura de 20 ÷ 22°C timp de 3 ÷ 5 zile cu remontarea periodică a bobitelor prin partea de sus a vasului;
6. amestecarea periodică, presarea bobitelor pre-fermentate cu randamentul 70 ÷ 75 dal/t;
7. asamblarea mustuielii pre-fermentate și vehicularea la post-fermentarea alcoolică;
8. post-fermentarea alcoolică timp de 7 ÷ 8 zile la temperatura de 18 ÷ 20 °C;
9. limpezirea și formarea vinului materie primă 3 ÷ 5 zile la temperatura inferioară 20 °C;
10. decantarea vinului și sulfitarea (15 ÷ 25 mg/l forma liberă);
11. odihna vinului timp de 10 zile la temperatura de 12 °C cu menținerea vaselor pline;
12. tratarea complexă a vinului timp de 14 ÷ 20 ore prin administrarea suspensie fierbinți de gelatină în vinul pre-răcit la temperatura de - 3 ÷ - 4 °C;
13. filtrarea izotermă a vinului cu evacuarea sedimentului;
14. odihna vinului tratat timp de 30 zile la temperatura de 12 °C și ajustarea dozei de SO₂ (25 ÷ 30 mg/l forma liberă);
15. îmbutelierea sterilă a vinului;
16. depozitarea buteliilor de vin la temperatura de 12 ÷ 16 °C și comercializarea ulterioară.

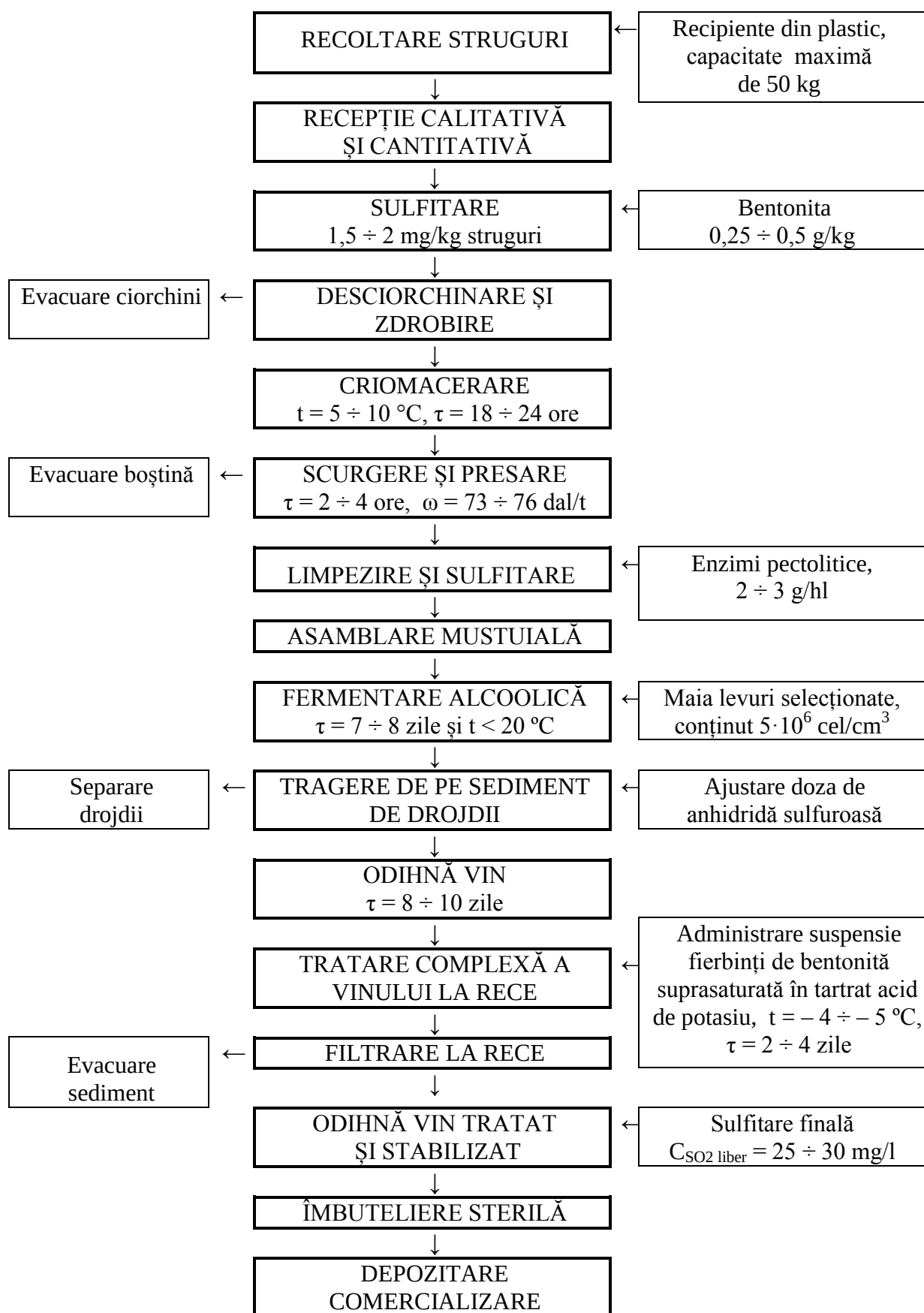


Fig. 4.10. Schema tehnologică de producere și stabilizare a vinului alb tânăr.

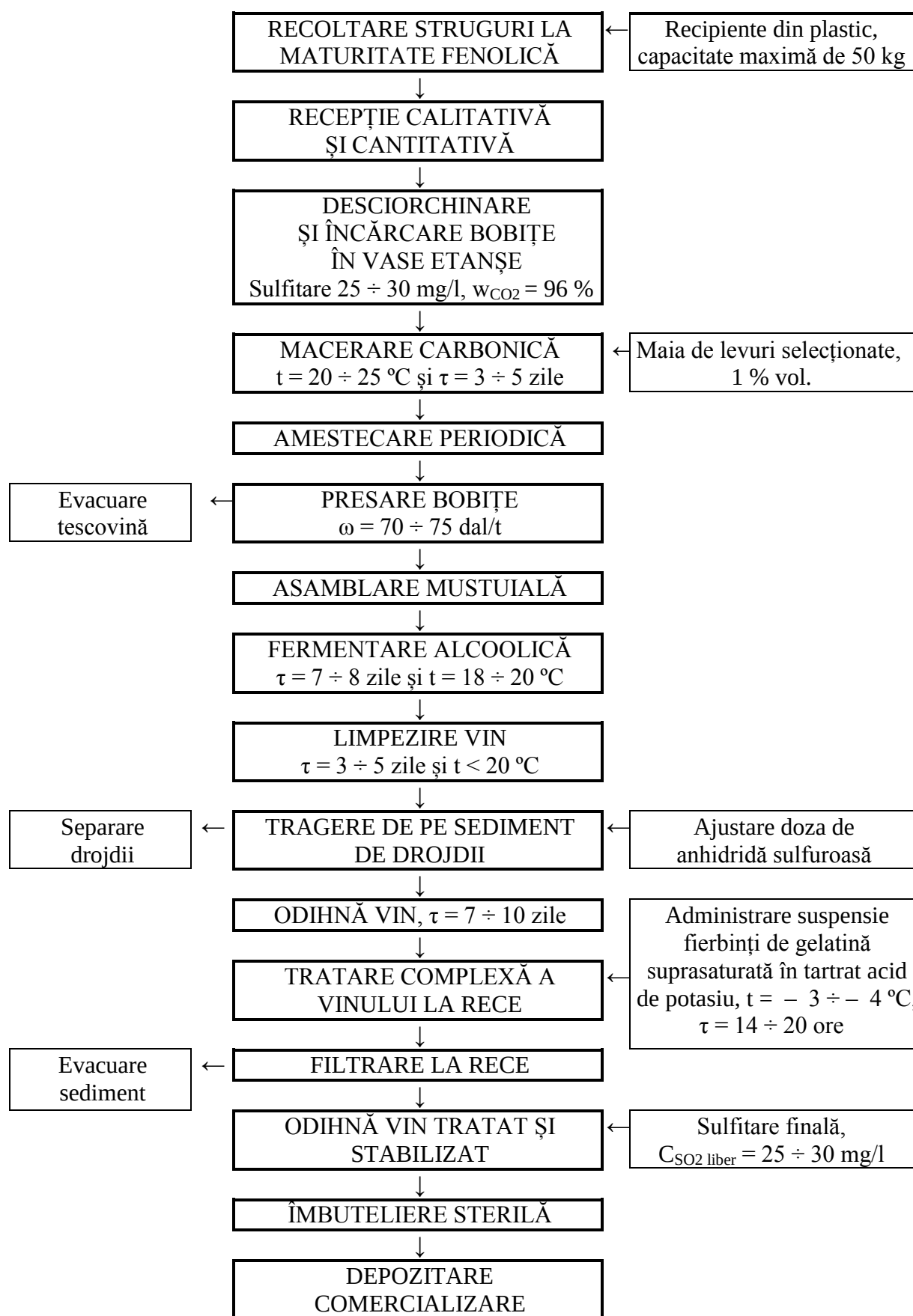


Fig. 4.11. Schema tehnologică de producere și stabilizare a vinului roșu tânăr.

Finalitatea cercetărilor efectuate asupra influenței unor factori fizico-chimici asupra calității și stabilității complexe a vinurilor tinere, a constituit implementarea regimurilor și procedeele tehnologice recomandate (Figurile 4.10 și 4.11) la stabilizarea a 3 loturi de vin alb tânăr în volum de 7000 dal și a 4 loturi de vin roșu tânăr în volum de 10 000 dal la combinatul de vinuri „Cricova” S.A. în perioada decembrie 2014 – ianuarie 2015 (Anexele 4 și 5).

Unul din procedeele de ameliorare a calității vinurilor constituie menținerea pe talaș de stejar de diferite tipuri și grade de tratare termică. Experimental au fost studiate tipurile de talaș: Grosier, Standard cu gradele de tratare termice „Premium”, „Medium” și „Toasted”. În lotul de vin Merlot aceste tipuri de talaș au fost administrate, ulterior probele de vin s-au menținut 50 zile la temperatura de 15 °C. Periodic în probele de vin au fost determinați indicii cromatici și organoleptici. Regimul optim de realizare a efectului studiat al talașurilor sytduate include: doza de 1,5 ÷ 2 g/l a talașului Grosier de tipul „Premium” și „Medium”, menținerea timp de 25 zile la temperatura de 15 °C [203].

În vederea eficientizării și facilitării aplicării în condițiile de producere a procedeului de stabilizare propus s-a brevetat un aparat pentru stabilizarea vinurilor împotriva tulburărilor cristaline (Anexa 2). Problemele rezolvate de invenția propusă sunt diminuarea termenului de stabilizare a vinurilor cu frig și refolosirea tartratului colectat din detartarea vinurilor. Eficiența aparatului propus constă în formarea instantanee a germenilor tartrici de cristalizare în zonele vinului pre-răcit, prin introducerea suspensiei suprasaturată în THK a agentului de cleire încălzită. Formarea cristalelor în volumul vinului răcit are loc în rezultatul scăderii rapide a temperaturii și a solubilității sărurilor tartrice din soluțiile saturate încălzite. Aplicarea industrială a acestui procedeu se realizează folosind echipamentul sau linia standard de tratare cu frig și stabilizare a produselor vinicole (vase, refrigeratoare, încălzitoare, moară, pompe, etc.), existente la întreprinderile vinicole. Aplicarea în practică a procedeului propus nu necesită utilaj sau aparate de o construcție specială, necesitând doar amplasarea unui încălzitor în comunicațiile de recirculare a suspensiei cristaline, conform fluxului tehnologic descris în Figura 4.12.

Principiul de funcționare a fluxului tehnologic de echipamente în care a fost inclus aparatul brevetat include: vinul destinat stabilizării cristaline este preluat din cisternă (1), pre-răcit în schimbătorul de căldură (2) în contracurent cu vinul stabilizat și apoi refrigerat în răcitorul-congelator (3) până la temperaturile recomandate pentru acest tip de vin ($-2 \div -6$ °C pentru vinurile naturale și $-4 \div -8$ °C pentru vinurile speciale). În vinul refrigerat se dozează (4) în proporție de 0,1 ÷ 2,0 % din volumul vinului răcit suspensia agentului de cleire încălzită suprasaturată în săruri tartrice, ulterior direcționat în cisternele izoterme de cristalizare (5) cu agitare continuă în care se realizează formarea și creșterea cristalelor. Pe măsura definitivării

procesului de stabilizare, vinul este direcționat în separatorul de cristale (6), în care cristalele de săruri tartrice de dimensiuni mari sunt eliminate. Ulterior aceste cristale tartrice sunt măcinate în moară (7), încălzite și omogenizate în încălzitor (8) și dozate (9) în vinul refrigerat ce alimentează cisternele izoterme (5). Separarea finală a cristalelor fine din vin se realizează prin filtru cu plăci (10), vinul filtrat și stabilizat complex este vehiculat prin schimbătorul de căldură recuperator (2) unde pre-răcește lotul nou de vin ce urmează a fi detartrat care se încălzește pînă la 10 °C prin transferul agentului termic. Vinul detartrat este direcționat în cisterna de recepție (11) care în dependență de schema tehnologică este păstrat sau îmbuteliat ulterior.

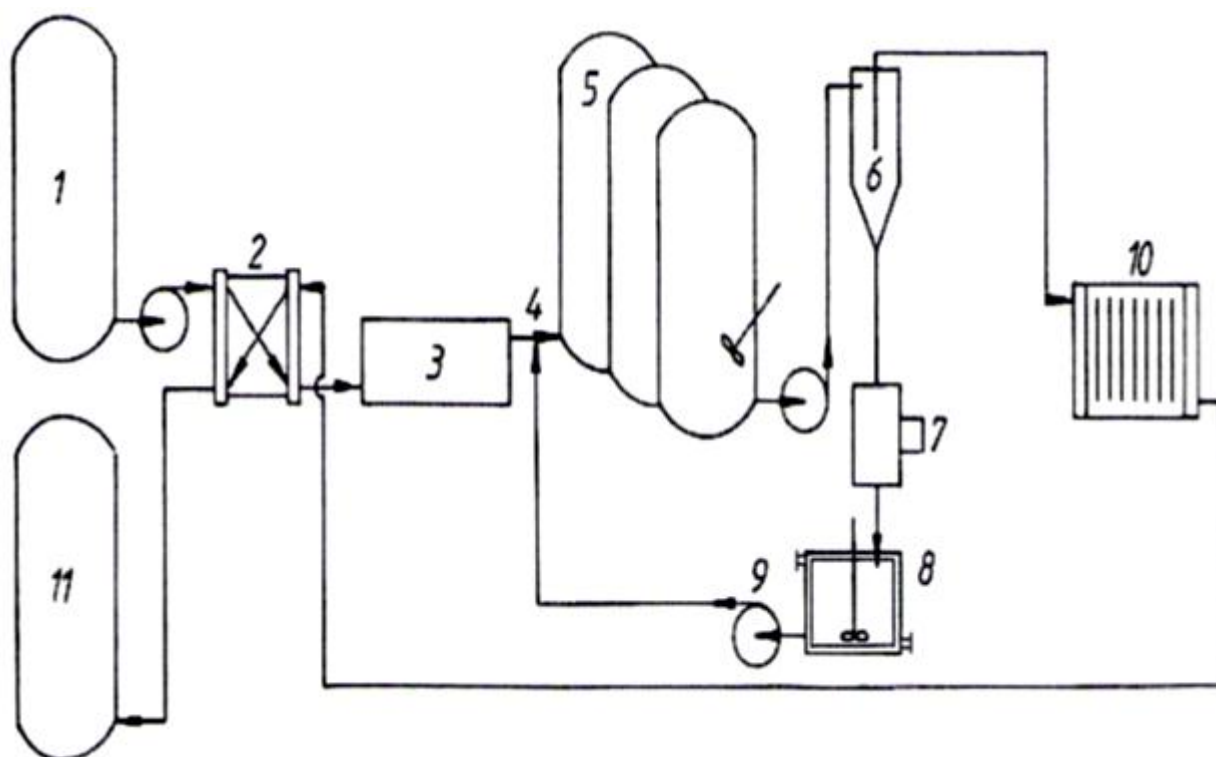


Fig. 4.12. Elementele constitutive ale fluxului tehnologic de echipamente în detartrarea vinurilor.

Notă: 1 – cisternă cu vin de tratat; 2 – schimbător de căldură recuperator; 3 – răcitor-congelator; 4 – racord de dozare a suspensiei cristaline încălzite; 5 – cisterne izoterme de cristalizare cu agitator; 6 – separator de cristale; 7 – moară de cristale; 8 – încălzitor cu cămașă și agitator mecanic al suspensie cristalină; 9 – pompă dozatoare a suspensie cristaline încălzită; 10 – filtru cu plăci; 11 – cisternă de recepție a vinului tratat și stabilizat.

Funcționarea aparatului descris se realizează în flux continuu și permite refolosirea tartratului după purificare, mărunțire și încălzire adecvată a acestuia. Aparatul descris asigură o viteză de cristalizare mare, o durată de menținere în cisternele izoterme redusă și un tratament de ansamblu al vinului mai eficient comparativ cu procedeul standart realizat la întreprinderile vinicole (stabilizarea prin contact).

Sulfitarea produselor vinicole constituie un procedeu de rutină folosit pe larg în industria vinicolă la diferite etape de producere, introdus în documentele normative și tehnologice la fabricarea acestora. În baza rezultatelor experimentale referitoare la influența agenților de sulfitare asupra stabilității cristaline a vinurilor îmbuteliate s-a brevetat – Procedeu de sulfitare a produselor vinicole (Anexa 3). Problema pe care o rezolvă invenția este menținerea stabilității cristaline a produselor vinicole prin diminuarea riscurilor de tulburări cristaline la sulfitarea acestora la etapa de pre-îmbuteliere.

4.5. Concluzii la capitolul 4

Studiile axate pe stabilizarea vinurilor tinere prin administrarea inhibitorilor chimici, agenților de sulfitare, precum și interdependența dintre temperatura de saturație și factorii fizico-chimici selectați au permis elucidarea condițiilor optime de utilizare a acestora cu păstrarea și menținerea îndelungată a stabilității complexe:

- ❖ eficiența celor 3 inhibitori chimici studiați crește în ordinea: manoproteina < carboximetilceluloza < acid metatartric < mixtura 1:1 în masă a acidului metatartric și carboximetilcelulozei [197];

- ❖ efectul inhibitor al inhibitorilor studiați este dependent de gradul de instabilitate tartric al probei, iar la valori superioare de 12,5 % efectul inhibitorilor și administrarea acestora devine inutilă, datorită prezenței excesive a coloizilor instabili, conținutului major al acidului tartric și ionilor de potasiu. Studiul microscopic al cristalelor formate a descris deformarea, alungirea și precipitarea cristalelor THK de dimensiuni mici ($l < 0,7 \text{ mm}$) la administrarea carboximetilcelulozei, iar efectul este direct proporțional dozei administrate [195];

- ❖ utilizarea în calitate de agent de sulfitare a produselor vinicole, soluția etalon pe bază de metabisulfid de potasiu și acid tartric, din care preventiv s-au eliminat ionii de potasiu (precipitare) simplifică procesul de sulfitare. Condițiile de preparare a acestei soluții includ pregătirea prealabilă a soluției de metabisulfid de potasiu și acid tartric de concentrațiile stabilite (100 și respectiv 270 g/l), amestarea acestora în raport de 2:1 după volum și separarea sedimentului după precipitarea completă. Procedul propus permite asigurarea unui raport de precipitare apropiat de cel stoechiometric teoretic între reactanți (metabisulfidul de potasiu și acidul tartric) și extinderea domeniului de utilizare a soluției de metabisulfid de potasiu la toate etapele de fabricare a produselor vinicole;

❖ temperatura de saturație în probele de vin studiate depinde procentual de concentrația de masă a ionilor de potasiu în limitele $21,3 \div 24,5$ %; de valoarea pH-ului cu 12 % și de temperatura de tratare cu ponderea de 4,5 până la 7 %;

❖ interpretarea 3 D a dependențelor bifactoriale ($n=2$) a stabilit regimul optim de tratare a vinurilor tinere care include: tratarea la temperaturi reduse ($-4 \div -6$ °C), concentrația acidului tartaric în limitele $1,45 \div 1,55$ g/l și valoarea pH-ului cuprinsă între $3,02 \div 3,18$ unități;

❖ rezultatele experimentale obținute la stabilizarea complexă a vinurilor tinere sunt relevante prin adecvativitatea acestora, descriind fenomenul cu $p < 0,05$ și explicând 87,3 % din variațiile parametrului rezultat pentru vinul alb și respectiv, 93,2 % pentru cel roșu (prelucrarea statistică și modelarea matematică) [191];

❖ finalitatea cercetărilor efectuate pe parcursul anilor 2012 – 2015 a constituit perfecționarea schemelor tehnologice de producere și procedeele de stabilizare a vinurilor tinere. Ca rezultat, 2 scheme tehnologice de producere și stabilizare a vinurilor tinere albe și roșii au fost elaborate și implementate la stabilizarea a 3 loturi de vin alb tânăr de soi în volum de 7000 dal și 4 loturi de vin roșu tânăr de soi în volum de 10 000 dal la combinatul de vinuri „Cricova” S.A. (Moldova) atestate prin acte de implementare incluse în Anexele 4 și 5.

❖ în vederea eficientizării și facilitării aplicării procedeele de stabilizare complexă elaborate s-a brevetat un aparat pentru stabilizarea vinurilor împotriva tulburărilor cristaline (Anexa 2) și un procedeu de sulfitare a produselor vinicole (Anexa 3).

Schemele și procedeele tehnologice de stabilizare complexă propuse sunt realizabile în condițiile reale de producere, combinația de caracteristici fizico-chimici și de stabilitate determinate în ansamblu și în succesiunea descrisă în lucrare crează premiza obținerii efectului preconizat – vinuri tinere cu o stabilitate mărită, un număr minim de operațiuni tehnologice realizate, caracteristici organoleptice și gustative înalt apreciate de degustători. Pentru implementarea celor propuse sunt necesare recipientele și utilajele standard folosite de către întreprinderile vinicole la producerea și stabilizarea vinurilor albe și roșii.

De remarcat că, procedeul de stabilizare complexă a vinurilor tinere ce prevede administrarea agenților de cleire, sub formă de suspensie fierbinte suprasaturată în tartrat acid de potasiu, soluționează problema de protecție a mediului, prin re folosirea tartratului obținut de la detartrarea acestora, după purificarea, mărunțirea și încălzirea adecvată a acestuia.

CONCLUZII GENERALE ȘI RECOMANDĂRI

Problema științifică formulată în rezultatul studierii situației din domeniul vitivinicol a fost soluționată prin studierea modificărilor biochimice și coloidale care au loc pe durata stabilizării complexe; calcularea variației parametrilor termodinamici și cinetici în procesele de sorbție a proteinelor și de precipitare a tartratului acid de potasiu în vinurile tinere albe și roșii. Generalizând rezultatele studiului științific și aplicativ prezentat se formulează concluziile:

1. Procesul de sorbție a proteinelor din vinurile tinere de către bentonita sodică activată este heterogen, decurge conform modelului Ho și McKay (reacție de ordinul pseudo-doi) și atinge o valoare maximă a sorbției specifice de 1332 mg/g la temperatura de 293 K. Parametrii termodinamici ai procesului dat denotă exergonicitatea, endotermicitatea și natura chimică a acestuia, prezentînd o valoare a entalpiei de adsorbție de 8696,32 J/mol.
2. Procesul de stabilizare cristalină a vinului este un proces chimic, exergonic și de natură exotermică. Factorul determinant al procesului este temperatura ce determină precipitarea excesului de tartrați, ca urmare a diminuării semnificative a solubilității acestora odată cu reducerea temperaturii. Parametrul cinetic viteza de reacție prezintă valori maxime la temperatura de 267 K încadrate în limitele $6,83 \div 8,87 \cdot 10^{-7}$ mol/l·h. Descendența temperaturii cu 10 grade generează dublarea vitezei de reacție în vinurile produse prin schema I și triplarea acesteia în probele produse prin schema II și III, în aceleași condiții de tratare.
3. Realizarea operațiunilor pre-fermentative: criomacerația și administrarea bentonitei în mustuiala strugurilor albi, macerația carbonică a strugurilor roșii în prezența enzimelor pectolitice și glucozidazice, determină reducerea conținutului de acid tartric, ionilor de potasiu și proteinelor în intervalul 8 ÷ 30 % comparativ cu metoda clasică de procesare a strugurilor.
4. Administrarea suspensiei fierbinți a agentului de cleire suprasaturată (7,5 % tartrat acid de potasiu) în vinul pre-răcit la temperatura de $-4 \div -5^{\circ}\text{C}$, menținerea timp de 1 – 2 zile, decantarea și filtrarea izotermă a acestuia, asigură stabilizarea cristalină și coloidală concomitentă. Avantajele procedurii descrise rezidă în reducerea instabilității coloidale în limitele 20 ÷ 50 %, consumul agenților de cleire este de pînă la 2 ori mai mic decît cel realizat la temperaturi pozitive, iar eficiența acestuia este de la 2 pînă la 4 ori mai mare comparativ cu tratarea pe etape a vinurilor în aceleași condiții de tratare.
5. Efectul de încetinire a precipitărilor cristaline din vinurile tinere de către inhibitorii chimici și organici crește în ordinea: manoproteina < carboximetilceluloza < acid metatartric < mixtura 1:1 în masă a acidului metatartric și carboximetilcelulozei, în aceleași condiții de mediu. Studiul microscopic al cristalelor precipitate în probele de vin tratate cu carboximetilceluloză

- (2 ÷ 10 g/hl), a descris precipitarea unor cristale tartrat de dimensiuni mici ($l < 0,7$ mm), deformat și alungite, iar efectul este direct proporțional cantității administrate de inhibitor.
6. Stabilitatea complexă a vinurilor tinere este condiționată de o serie de factori: integral de conținutul proteinelor; cu o pondere de 21,3 ÷ 24,5 % de concentrația în masă a ionilor de potasiu; cu 12 % de valoarea pH-ului din vinuri și în intervalul 4,5 ÷ 7 % de temperatura de tratare. Modelarea matematică a rezultatelor experimentale a permis stabilirea regimului optim de stabilizare complexă a vinurilor tinere, înregistrat la: temperaturi mai mici de 0 °C, conținutul acidului tartric în limitele 1,45 ÷ 1,55 g/l și valoarea pH-ului 3,08 ÷ 3,15 unități.
 7. Modelul factorial al efectului simultan al celor 6 factori selectați asupra temperaturii de saturație a vinurilor, constituit sub forma ecuație însumată a unor polinoame de ordinele unu și doi, este relevant prin adecvarea datelor experimentale, explicând 87,3 % și respectiv 93,2% dintre variațiile parametrului rezultat, iar valorile sunt semnificative și reproductibile.
 8. Cercetările studiului efectuat s-au finalizat cu implementarea a două scheme tehnologice la combinatul de vinuri „Cricova” S.A. (R.M.) în perioada decembrie 2014 – ianuarie 2015 pentru stabilizarea a 7 loturi de vin tânăr în volum total de 17000 dal.

În baza cercetărilor efectuate și a rezultatelor experimentale obținute privind realizarea stabilizării complexe a vinurilor tinere **se recomandă:**

- stabilizarea complexă a vinurilor tinere prin administrarea suspensiei fierbinți a agentului de cleire suprasaturată în tartrat acid de potasiu (7,5 %) în vinul pre-răcit la temperatura de - 4 ÷ - 5 °C, menținerea timp de 1 – 2 zile, decantarea și filtrarea izotermă a acestora;
- cleirea vinului alb tânăr cu bentonita sodică activată în condițiile următoare: doza de bentonită administrată în limitele 40 ÷ 50 g/hl; valoarea pH-ului din vin inferioară celei de 3,2 unități; valoarea titrului alcoolic volumic al vinului sub valoarea de 14 % vol.; temperatura de tratare 20 °C și timpul de contact al componentelor 6 – 8 ore;
- administrarea inhibitorului acid metatartric și mixtura 1: 1 în masă a carboximetilcelulozei și acidul metatartric în vinurile tinere înainte de îmbutelierea la rece;
- utilizarea soluției etalon de anhidridă sulfuroasă pe bază de metabisulfid de potasiu și acid tartric, din care preventiv au fost eliminați ionii de potasiu prin precipitare, la toate etapele tehnologice de producere a vinurilor tinere, inclusiv ajustarea dozei de SO₂ înainte de îmbutelierea acestora.

Procedeele de stabilizare complexă și sulfitare elaborate în baza studiului realizat pot fi implementate în condiții reale de producere la întreprinderile vinicole fără a necesita utilaj sau aparate de o construcție specială în liniile tehnologice de producere și stabilizare a vinurilor.

BIBLIOGRAFIE

1. Hurduc M. Chimia fizică. Partea II. Cinetica chimică și sisteme disperse. Iași: Institutul politehnic, 1985, 354 p.
2. Anton M., Axelos M. La construction des aliments: une question de chimie. In: La chimie et l'alimentation. Dinh-Audouin M. et al., EDP Science, 2010, 171 p. (p. 171 – 181).
3. Banu C. Principiile conservării produselor alimentare. București: Agir, 2004, 411 p.
4. Calmîș V. Tehnologii alimentare. Chișinău: ASM, 2009, 265 p.
5. Odeja H. Reacțiile ecofiziologice ale viței de vie la mediul ambiant (terroir) și influența asupra calității strugurilor și vinului. Raport prezentat la conferința practico-științifică „Expovin-Moldova, 2009”, Chișinău.
6. Prida I. Aspecte tehnologice la fabricarea noului asortiment de vinuri din Moldova. Tezele: Conferinței științifico-practice internaționale – vinul în mileniul III (probleme actuale în vinificație), 24-26 noiembrie. Chișinău: CNVCPA, 2011, p. 149 – 150.
7. McMillan R. Future Proofing Your Business – Economics. Presentation at Unified Wine & Grape Symposium, Sacramento, CA, January, 2015.
8. Aschemann-Witzel J., et al. Effects of nutrition label format and product assortment on the healthfulness of food choice. In: Appetite, 2013, 71, p. 63 – 74.
9. Aurand J.-M. Le marché du vin: évolutions et tendances. Conference de presse de OIV: Paris, 2014, 20 p.
10. Kaskutas, L., Graves K. An alternative to standard drinks as a measure of alcohol consumption. In: Journal of Substance Abuse, 2000, 12, p. 67 – 78.
11. Ribereau-Gayon P. et al. Traite d'enologie. Partie II, Chimie du vin. Stabilisation et traitements. 5^e edition, Paris: La Vigne, 2004, 565 p.
12. Țîrdea C., Sîrbu Gh., Țîrdea A. Tratat de vinificație. Iași: Ion Ionescu de la Brad, 2010, 766 p.
13. Vincenzi S. et al. Protein evolution during the early stages of white winemaking and its relations with wine stability. In: Australian Journal Grape Wine Research, 2011, 17, p. 20 – 27.
14. Таран Н., Зинченко В. Современные технологии стабилизации вин. Монография, Кишинэу: НАМ, 2006, 240 ст.
15. López R., Ortín N., Pérez-Trujillo J.P. Impact odorants of different young white wines from the Canary Islands. In: Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2003, 51, p. 3419 – 3425.
16. Sauvage F. et al. Proteins in white wines: Thermo-sensitivity and differential adsorption by bentonite. In: Food Chemistry, 2010, 118 (1), p. 26 – 34.

17. Lira E. et al. Effect of bentonite fining during fermentation on protein content in macabeu wines. Comparison of pilot- and industrial-scale experiments. In: Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 2013, 47 (3), p. 221 – 226.
18. Lubbers S., Guerreau J., Feuillat M. Étude de l'efficacité déproteinisante de bentonites commerciales sur un mout et des vins des Chardonnay et Sauvignon. In: Bulletin OIV, 1995, 68 (769-770), p. 224 – 244.
19. Moine-Ledoux V., Dubourdieu D. Une mannoprotéine à ancre GPI responsable de la stabilisation tartrique des vins. Derniers développements industriels. In: Revue Française d'Oenologie, 2002, 193, p. 32 – 35.
20. Moine-Ledoux V. et al. First result of tartaric stabilization by adding mannoproteins. In: Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1997, 31, p. 23 – 31.
21. Bosso A. et al. The use of carboxymethylcellulose for tartaric stabilization of white wines in comparison with other oenological additives. In: Vitis, 2010, 49 (2), p. 95 – 99.
22. Prida I. ș. a. Optimizarea proceselor de tratare a vinurilor cu frig. Tezele: Conferinței științifico-practice internațională – vinul în mileniul III (probleme actuale în vinificație), 24 – 26 noiembrie. Chișinău: CNVCPA, 2011, p. 143 – 147.
23. Maujean A. Traitement par le froid artificiel des vins en relation avec leur stabilisation vis-à-vis des troubles cristallins tartriques. In: Les acquisitions récentes dans les traitements physiques du vin. Paris: Lavoisier Tec and Doc, 1994, p. 81 – 101.
24. Rhein O., Nera F. Tartrate stabilization by the contact process. In: American Journal of Oenology and Viticulture, 1979, 30 (4), p. 265 – 271.
25. Blateyron L., Meistermann Er., Trottier C. Stabilisation protéique des vins blancs et rosés: étude comparative des bentonites et recherche d'une approche raisonnée des traitements (Institut Coopératif du vin – département recherche et développement). Congrès OIV: Budapest, 2007.
26. Гержиковой В., Рудышина Н., Чурсина О. Влияние белковых веществ вина на склонность к необратимым коллоидным помутнениям. В: Виноградарство и Виноделие „Магарач”, 1996, 56 ст.
27. Sun X. et al. Adsorption of protein from model wine solution by different bentonites. In: Chinese Journal of Chemical Engineering, 2007, 15 (5), p. 632 – 638.
28. Marchal R. et al. Utilisation de CMC pour la stabilisation tartrique des vins blancs. In: Revue Française d'Oenologie, 2009, 130 (18-19) et 133, p. 38 – 41.
29. Moutounet M., Bouissou D., Escudier J. Effet de traitement de stabilisation tartrique de vins rouges par une gomme de cellulose. www. Infowine.com – nr. 6/2, 2010.

30. Putraa E. et al. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater. In: Mechanisms, isotherms and kinetics water research, 2009, 43, p. 2419 – 2430.
31. Skopp J. Derivation of the Freundlich Adsorption Isotherm from Kinetics. In: Journal of Chemical Education, 2009, 86 (11), p. 1341.
32. El-Guendi M. Homogeneous surface diffusion model of basic dyestuffs onto natural clay in batch adsorbers. In: Adsorption Science and Technology, 1991, 8 (2), p. 217 – 225.
33. Ho Y.S., McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. In: Process Safety and Environmental Protection, 1998, 76 (2), p. 183 – 191.
34. Ho Y., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. In: Processual Biochemistry, 1999, 34 (5), p. 440 – 451.
35. Ho Y., McKay G. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern. In: Processual Biochemistry, 2004, 39, p. 759 – 763.
36. Ho Y.S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. In: Scientometrics, 2004, 59 (1), p. 171 – 177.
37. Ho Y. S., Wang C. C. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern. In: Process Biochemistry, 2004, 39 (6), p. 759 – 763.
38. Rodriguez-Clemente R., Carea-Gorospe P. Structure, morphological and kinetic aspects of potassium hydrogen tartrate precipitation from wines and ethanolic solutions. In: American Journal of Oenology and Viticulture, 1988, 39 (2), p. 37 – 45.
39. Tadros T. Colloids in agrochemicals: colloids and interface science, Volume 5. Wiley-VCH, 2009, 284 p.
40. Adams M., Moss M. Food Microbiology. The Royal Society of Chemistry. Guildford, UK, 1995, p. 98 – 190.
41. Bacchin P. Les colloïdes et le vin. Communication en vue d'obtention la diplôme national œnologie. Toulouse: Université Paul Sabatier, 2011, 46 p.
42. Dalgleish D. Food emulsions-their structures and structure-forming properties. Food Hydrocolloids, 20(4), 2006, p. 415 – 422.
43. Platikanov D., Ekserova D. Highlights in colloid science. Wiley-VCH, 2008, 306 p.
44. Atkins Peter. The Elements of Physical Chemistry with Applications in Biology, 3rd edition. New York: W. H. Freeman and Company, 2000, 576 p.
45. Chanamai R. Creaming stability of flocculated monodisperse oil-in-water emulsions. In: Journal of Colloid and Interface Science, 225, 2000, p. 214 – 218.

46. Sturza R., Deseatnicov O. Procese fizico-chimice și coloidale în sisteme alimentare. Monografie, Chișinău: UTM, 2012, 279 p.
47. Junghietu G. ș. a. Chimia coloidală. Chișinău: USMF, 1996, 212 p.
48. Cotea V.D. ș. a. Tratat de oenochimie. Vol. II, București: Academia Română, 2009, 750 p.
49. Jiao J., Rhodes D., Burgess D. Multiple emulsion stability: pressure balance and interfacial film strength. In: Journal of Colloid and Interface Science, 2002, p. 444 – 450.
50. Jonathan A., Childress B., Membrane – colloid interactions: comparison of extended DLVO predictions with AFM force measurements. In: Environmental Science engineering, 19 (6), 2002, p. 413 – 427.
51. Bhattacharjee S., Elimelech M., Borkovec M. DLVO interaction between colloidal particles: Beyond Derjaguins approximation. Croatica Chimical Acta, 71, 1998, p. 883 – 903.
52. Diaconescu I., Ardelean D., Diaconescu M. Merceologia alimentară: calitatea și siguranța. Monografie, București: Editura Universitară, 2007, 319 p.
53. Rusu Emil. Vinificația primară. Chișinău: Continental Grup, 2011, 496 p.
54. Jay J., Loessner M., Golden D. Modern Food Microbiology, 7 ed. New York: Springer US, 2005, 790 p.
55. Rubțov, S., Rudenco, E., Sandulachi L. Microbiologie generală. Îndrumar de laborator. Chișinău: Tehnica – UTM, 2006, 36 p.
56. International Commission on Microbiological Specifications for Foods (ICMSF). Microbial Ecology of Foods Vol I. Factors affecting life and death of microorganisms. San Diego: Academic Press Inc. 1990, 764 p.
57. Cuq J – L. Microbiologie alimentaire. Montpellier: ISMP, 2007, 133 p.
58. Damian V., Vasilescu C. Congelarea criogenică a produselor din carne. Brăila: Evrica, 1997, 148 p.
59. Vinsonneau V., Davaux F., Desseigne J. Nouvelles techniques de stabilisations microbiologiques en œnologie. In: Industrie Alimentaire Agricole, 2012, 22, p. 20 – 21.
60. Georgescu Gh. Laptele și produsele lactate. București: Ceres, 2000, 256 p.
61. Banu C., Alexe P., Vizireanu C. Procesarea industrială a cărnii. București: Tehnica, 2003, 643 p.
62. Rockland L., Nishi S. Influence of water activity on food product quality and stability. In: Food Technology, 4, 1980, 42 p.
63. Săhleanu E. Influența activității apei asupra reacțiilor enzimactice, de oxidare și asupra dezvoltării microorganismelor. In: Buletinul AGIR, 2 – 3, 2003, p. 1 – 5.
64. Pavinee Ch. Water Activity. In: Food Chemistry: principles and applications. Genevieve L., Smith S. California: Science Technology System, 2000, 454 p. (p. 21 – 34).

65. Stănescu N. Dispersii coloidale cu proprietăți peliculogene. Rezumat teză de doctor, București: Universitatea din București, 2010, 32 p.
66. Pop C., Pop M., Boisteanu P. Analysis of risks and critical control points in food products quality ensurance. Sesiune de comunicări științifice, Iasi: USAMV, 2002, p. 1 – 5.
67. Banu C. Calitatea și controlul calității produselor alimentare. București: Asigr, 2002. 431 p.
68. Paraschivescu A. Calitatea și siguranța mărfurilor alimentare. Iași: Tehno press, 2012, 265 p.
69. Walstra P., Woulters J., Geurts T. Milk Components. In: Dairy Science and Technology, Florida: CRC Taylor & Francis Group, USA, 2006, p. 63 – 83.
70. Petit B., Ritz M., Federighi M. Nouveaux traitements physiques de conservation des aliments: revue bibliographique I partie. In: Revue de Médecine Vétérinaire, 153, (8 – 9), 2002, p. 547 – 556.
71. Lucey J. Formation, structural properties and rheology of acid-coagulated milk gels. In Cheese: Chemistry, Physics and Microbiology, vol. I. General Aspects. London: Elsevier Academic Press, 2004, p. 105 – 122.
72. Neanțu G. Biochimie alimentară. Chișinău: Universitas, 2000, 330 p.
73. Kiokias S., Dimakou C., Oreopoulou V. Effect of heat treatment and droplet size on the oxidative stability of whey protein emulsions. In: Food Chemistry, 105, 2007, p. 94 – 100.
74. Regattieri A., et al. Traceability of food products: general framework and experimental evidence. In: Journal of Food Engineering, 8 (2), 2007, p. 347.
75. Sava N. et al. The kinetics of heat-induced structural changes of β -lactoglobulin. In: Journal of Dairy Science, 2005, 88 (5), p. 1646 – 1653.
76. Ciumac J. Merceologia produselor alimentare. Chișinău: Tehnica – UTM, 1995, 168 p.
77. Chaiyasit W., Elias J., Mc Clements D. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. In: Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 47, 2007, p. 299 – 317.
78. Villier A., Genot C. Approche physico-chimique et sensorielle de l'oxydation des lipides en emulsions. In: Edition Medicales et Scientifiques de France, 4, 2006, p 1 – 7.
79. Dekker R. Enzymes in food and beverage processing. In: Food Australia, 46 (3), 1994, p. 136 – 139.
80. Atkins P., Paula J. Chimia fizică. București: Agir, 2003, 1175 p.
81. Delgado1 A. et al. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena (IUPAC technical report). In: Pure and Applied Chemistry, 2005, 77 (10), p. 1753 – 1805.
82. Vinsonneau V., Anneraud M. Incidence du traitement aux champs electriques pulsée sur la microflore d'alteration des vins rouges. In: Banque de données des matériels viti-vinicoles ENTAV-ITV II partie, France, 2008.

83. Davaux F., Haubart Cl., Carrère M. Les UV-C une alternative à la stabilisation microbiologique des moûts et des vins. In : *Revue des Oenologues*, 2011, 141, p. 32 – 35.
84. Marangon M., Pocock K., Waters, E. The addition of bentonite at different stages of white winemaking and its effect on protein stability. In: *Australian Grapegrower and Winemaker*, 2012, 24, p. 71 – 73.
85. Maujean A., Sausy L., Vallee D. Détermination de la sursaturation en bitartrate de potassium d'un vin. Quantification des effets colloïdes protecteurs. In: *Revue française d'oenologie*, 1985, 100 (4), p. 39 – 49.
86. Odageriu G. ș. a. Effect of acidity correction on the solubility of tartaric compounds from wines. In: *Cercetări Agronomice în Moldova*, 2007, 1 (129), p. 29 – 38.
87. Zoecklein B. A review of potassium bitartrate stabilization of wines. 1988, 1 – 14.
88. Fussnegger B., Maurer R., Detering J. Unlösliche komplexbildende polymer als potentielle substitution-sprodukte für kalium-hexacyanoferrat II zur schwer-metallverminderung in wien. In: *Die wiei-wissenschaft*, 1992, 1, p. 8 – 23.
89. Antocea A., Nămoșanu I. Folosirea rațională a dioxidului de sulf în producerea și îngrijirea vinurilor. București: Ceres, 2005, 120 p.
90. Дьяур Г. 1988. Разработка оптимальных режимов комплексной стабилизации вин и соков холодом. Автореферат, Ялта, 25 ст.
91. IT MD 67-02931365-1309-99. Instrucțiune tehnologică de ramură referitoare la tratarea vinurilor materie primă cu gelatină. Ministerul Agriculturii și Alimentației, data intrării în vigoare din 13. 04. 1999.
92. IT MD 67-02931365-1040-98. Instrucțiune tehnologică referitoare la tratarea musturilor, vinurilor materie primă și vinurilor cu bentonită. Ministerul Agriculturii și Alimentației, data intrării în vigoare din 15. 03. 1998.
93. Hamdaoui O., Naffrechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. In: *Journal of hazardous materials*, 2007, 147, p. 381 – 394.
94. Yapar S., Yilmaz M. Removal of phenol by using montmorillonite, clinoptilolite and hydrotalcite. In: *Adsorption*, 2004, 10, p. 287 – 298.
95. Gerbaud V. Détermination de l'état de sursaturation et effet des polysaccharides sur la cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins. These en vue d'obtention la diplôme œnologie, Toulouse: Virginia Polytechnic Institute and State university, 1996, 236 p.

96. Lubbers S. et al. Effet colloïde-protecteur d'extraits de parois de levures sur la stabilité tartrique d'une solution hydro-alcoolique modèle. In: Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 1993, 27, p. 13 – 22.
97. Cosgrove T. Colloid Science: Principles, Methods and Applications. California: John Wiley and Sons, 2010, 394 p.
98. Vallee D. et al. Appréciation de la stabilité tartrique des vins par la température de saturation – influence du facteur temps sur la stabilité. In: Revue Française d'Oenologie, 1990, 126, p. 51 – 61.
99. Saint Pierre B. et al. L'instabilité tartrique des vins; problématique, évaluation, méthodes et techniques de stabilisation. In: Oenologie fondements scientifique et technologiques. Flanzy C., Paris: Lavoisier Tech et Doc, 1998, p. 921 – 935.
100. Brevet de invention 1928993 B1 (EP). Composition de tanins proanthocyanidiques, son procédé de fabrication et ses applications / Vivas N., Nedjma M. et Zahardelli P., date of patent 02. 06. 10.
101. Blouin G., Guimberteau A., Audouit P. Revention des precipitations tartriques dans les vin par le procede par contact. In: Connaissance Vigne et Vin, 1982, 16 (I), p. 63 – 77.
102. Soares P., Geraldes V., Fernandes Cr. Wine tartaric stabilization by Electrodialysis: prediction of required deionization degree. In: American Journal of Enology and Viticulture, 2009, 60 (2), p. 183 – 188.
103. Austerweil G.V. 1953. Quelques méthodes d'application des échangeurs d'ions en oenologie. In: Industry of Alimentation and Agriculture, p. 197 – 207.
104. Benitez P., Castro R., Barroso C. Removal of iron, copper and manganese from white wines through ion exchange techniques: effects on their organoleptic characteristics and susceptibility to browning. In: Analytical Chemistry Acta, 2002, 458, p. 197 – 202.
105. Mira H. et al. Use of ion exchange resins for tartrate wine stabilization. In: Journal International des Sciences de la Vigne et du Vin, 2006, 440, p. 223 – 246.
106. Wyss C., Cuénat Ph. Stabilisation tartrique des vins par traitement aux zéolithes. In: Revue Suisse Viticulture Arboriculture Horticulture, 2005, 37 (6), p. 341 – 347.
107. Wucherpfenning K. Emploi de l'acide métatartrique pour la stabilisation du vin. In: Bulletin OIV, 1973, 506, p. 330 – 339.
108. Morello Al. Influence of pH and temperature on metatartaric acid efficiency in white wine tartaric stabilization. Master thesis abstract. Lisbona: Instituto Superior de Agronomia, 2012, 82 p.

109. Brugirard A. Filtration stérile et précipitations des sels tartriques. In: Revue Français d'Oenologie, 1979, 79 (1), p. 49 – 59.
110. Escudier J., Moutounet M., Benard P. Influence de l'ultrafiltration sur la cinétique de cristallisation du bitartrate de potassium dans les vins. In: Revue Français d'Oenologie, 1987, 108, p. 76 – 89.
111. Marin Gh. ș. a. Lucrări preliminare privind utilizarea microfiltrării tangențiale la limpezirea vinurilor tinere. In: Analele ICVV, 1998, 15, p. 437 – 454.
112. Rusu E. Oenologie moldavă. Realitatea și perspectivele. Chișinău: AȘM, 2006, 267 p.
113. Brevet de invenție 08128973 A2 (WO). Mannoprotein liquid formulations / Lankhorst P., Bijl L., Ozkan Ib., date of patent 30. 10. 08.
114. Brevet de invenție 0066705 A2 (WO). Process and composition for reducing chill haze in beverages / Bemett A., Berg K., Brozzetti A., date of patent 09. 11. 00.
115. Covaci E. Rappel des différents paramètres régissant sur la stabilité tartrique des vins jeunes. In: Research and Science Today, 2014, 7 (1), p. 103 – 110.
116. Covaci E., Duca Gh., Sturza R. The influence of applied stabilization method on the crystalline stability of young white wines. In: Chemistry Journal of Moldova, 2013, 8 (2), p. 73 – 77.
117. Covaci E., Duca Gh., Sturza R. Equilibrium and kinetic parameters for the sedimentation of tartaric salts in young wines. In: Chemistry Journal of Moldova, 2015, 10 (1), p. 33 – 41.
118. Covaci E. Thermodynamic parameters of potassium bitartrate during the young wines cold stabilization. In: Chemistry Journal of Moldova, 2015, 10 (1), p. 42 – 45.
119. SM 84: 2015. Struguri proaspeți destinați prelucrării industriale. Condiții tehnice.
120. Arhip V., Sclifos A., Scutaru A. Analiza structurii fizico-chimice a strugurilor la soiurile pentru strugurii de vin omologați în Republica Moldova. Chișinău: UTM, 2012, 40 p.
121. http://www.kunimine.co.jp/english/bent/bent_02.htm.
122. Blade W., Boulton R. Adsorption of protein by bentonite in a model wine solution. In: American Journal of Enology and Viticulture, 1988, 39, p. 193 – 199.
123. Abo Farha S. et al. The Effect of Chelating Agent on the Separation of Some Metal Ions from Binary Mixture Solution by Cation-Exchange Resin. In: Nature and Science, 2010, 8 (10), p. 16 – 25.
124. Duca Gh. Produse vinicole secundare. Monografie, Chișinău: Știința, 2011, 352 p.
125. https://en.wikipedia.org/wiki/Potassium_bitartrate.
126. Hotărîre de Guvern nr. 356 din 11. 05. 2009. Sistemul de organizare a pieței viti-vinicole și trasabilitatea produselor. In: Monitorul Oficial al r. Moldova din 15. 05. 2009, nr. 92 – 93.

127. Code international des pratiques œnologiques. Partie II, Pratiques et traitements œnologiques. Riche Code OIV – Edition 01/2012, II. 3. 4, p. 1 – 20.
128. Brevet de invenție nr. 637 (MD). Procedeu de stabilizare a vinurilor față de tulburările cristaline. Depozit BR nr. 2012 0153 cu prioritate din 31. 05. 2013.
129. Cerere de brevet de invenție nr. 1229 (MD). Aparat pentru stabilizarea vinurilor împotriva tulburărilor cristaline / **Covaci Ec.**, Prida I., clasa C 12 G 1/00 și C 12 G 1/04. Depozit S nr. 2014 0130, cerere din 08. 10. 2014.
130. Brevet de invenție de scurtă durată cu nr. 952 (MD). Procedeu de sulfitare a produsului vinicol / Prida I., Ialovaia An., Krajevskaja Al., Sturza R. și **Covaci Ec.**, clasa C 12 G 1/00 și C 12 G 1/04 cu nr. depozit S 2015 0013, cerere din 30. 01. 2015 cu prioritate din 30.04.2016.
131. Sturza R. Principii moderne de analiză a alimentelor. Monografie, Chișinău: UTM, 2006, 310 p.
132. Buckee G. Determination of total nitrogen in Barley, Malt and Beer by Kjeldhal procedures and the Dumas combustion method. In: Journal of Institute of Brewing, 1999, 100, p. 57 – 64.
133. Pyne Gerald Th. The determination of milkproteins by formaldehyde titration. In: Biochem, 1932, 65 (2), p. 1006 – 1014.
134. Kruezigier N., Allen Mc. The biuret method for the determination of total protein using an evolution array 8-position cell changer. Application Note: 51859 for AN51859_E 12/09M.
135. Gump B., Huang C. Removal of unstable proteins in wine. I. Characterization and removal by adsorbents resins. In: California Agricultural Technology Institute, 1999, p. 751 – 764.
136. Guillou H., Pelissier R. Méthodes de dosage des protéines du lait de vache. In: Le lait, 1986, 66 (2), p. 143 – 175.
137. Feuillat M., Ferrari G. Hydrolyse enzymatique des proteines du raisin en vinification. In : Comptes Rendus des Seances de l'Academie d'Agriculture de France, 1982, 68, p. 1070 – 1075.
138. Dorrestein E. et al. Electrophoretic and FPLC analyses of soluble proteins in four portuguese wines. In: American Journal of Enology and Viticulture, 1995, 46 (2), p. 235 – 241.
139. Kwon S. Profiling of soluble proteins in wine by nano-high performance liquid chromatography/tandem mass spectrometry. In: Journal of Agriculture and Food Chemistry, 2004, 52 (24), p. 7258 – 7263.
140. International Organisation of Vine and Wine. Compendium of international methods of wine and must analysis. Tartaric acid, vol. 1, Paris, 2007, MA-E-AS313-05-ACITAR (determination of tartaric acid by gravimetric method).

141. Mallet S. et al. Determination of tartaric acid in solid wine residues by capillary electrophoresis and indirect UV detection. In: *Journal of Chromatography A*, 1999, 853 (1 – 2), p. 181 – 184.
142. Christian G. Spectrophotometric determination of tartaric acid with β -naphthol. In: *Talanta*, 1969, 16 (2), p. 255 – 261.
143. Sandra S. et al. Rapid determination of tartaric acid in wines. In: *Combinatorial chemistry high throughput screening*, 2009, 12 (7), p. 712 – 722.
144. Парфентьева Т., Черненко Е. Определение винной кислоты в натриевых элюатах. В: *Известия высших учебных заведений. Пищевая технология*, 1978, 4, ст. 162 – 164.
145. Romero E., Muñoz G.S. Determination of organic acids in grape musts, wines and vinegars by high-performance liquid chromatography. In: *Journal of Chromatographie*, 1993, 655, p. 111 – 117.
146. Avram V., Coman V., Moldovan Z. Determinarea acizilor carboxilici din vinurile albe, cu ajutorul cromatografiei lichide de înaltă performanță. In: *Simpozionului Științific de la SCDVV, Blaj*, 2003, 54 (2), 60 p.
147. Morales M., Gonzalez A., Troncoso A. Ion-exclusion chromatographic determination of organic acids in vinegars. In: *Journal of Chromatography*, 1998, 822 (1), p. 45 – 51.
148. Avramesu Maria. Contribuții la aplicarea metodelor de determinare a metalelor din musturi și vinuri, prin spectrometria de absorbție în flacără. In: *Analele ICSVV*, 1994, 14, p. 433 – 441.
149. International Organisation of Vine and Wine (OIV), Compendium of international methods of wine and must analysis, Potassium, vol. 2, Paris, 2007, MA-E-AS322-02-POTASS.
150. Yildirim H. et al. Antioxidant activities of organic grape, pomace, juice, must, wine and their correlation with phenolic content. In: *International Journal Food Science and Technologie*, 2005, 40 (2), p. 133 – 142.
151. Brand-Williams W., Cuvelier M., Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. In: *Food Science and Technology*, 1995, 28, p. 25 – 30.
152. Wang C., Chu C., Chu K. Trolox-equivalent antioxidant capacity assay versus oxygen radical absorbance capacity assay in plasma. In: *Clin Chemistry*, 2004, 50 (5), p. 952 – 954.
153. Jacob J. et al. Antioxidant and antiproliferative activity of polyphenols in novel high-polyphenol grape lines. In: *Food Research International*, 2008, 41 (4), p. 419 – 428.
154. Alonso M., Guillen A., Barroso G. Mise au point d'une nouvelle methode de calcul du pouvoir antioxydant des composes phenoliques presents dans le vin. In: *Bulletin O.I.V.*, 2000, nr. 37 (837 – 838), p. 25 – 30.

155. Re R. et al. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decoloration assay. In: *Free Radical Biology and Medicine*, 1999, 10, p.1231 – 1237.
156. Musteață Gr., Popov V., Covaci E. Analiza senzorială a vinurilor și produselor alcoolice. *Indrumar metodic pentru lucrările de laborator*. Chișinău: Tehnica-UTM, 2014, 88 p.
157. Stoian V. Marea carte a degustării vinurilor. București: Agricola, 2011, 392 p.
158. Huguet N. L'évaluation sensorielle objectifs et methodes. In: *Revue Française d'Oenologie*, 2000, 182, p. 13 – 15.
159. Candelon M. et al. Sensory methodology developed for the investigation of sciccarello wine concept. In: *Journal des Sciences de la Vigne et du Vin*, 2004, 2, p. 147 – 154.
160. Гержиковой В. Методы теххимического контроля в виноделии. Симферополь: Таврида, 2009, 304 p.
161. Reglementare tehnică „Metode de analiză în domeniul fabricării vinurilor”, aprobată prin Hotărârea Guvernului nr. 708 din 20. 09. 2011. In: *Monitorul Oficial al Republicii Moldova*, 04. 10. 2011, nr. 164 – 165.
162. Santos P., Gonçalves F., De Pinho M. Optimisation of the method for determination of the temperature of saturation in wines. In: *Analytical Chimica Acta*, 2002, 458, p. 257 – 261.
163. Lian L., Guo L., Guo C. Adsorption of Congo red from aqueous solution onto Ca-bentonite. In: *Journal of hazardous Materials*, 2009, 161, p. 126 – 131.
164. Zarrouk A. et al. Temperature effect, activation energies and thermodynamic adsorption studies of L-cysteine methyl ester hydrochloride as copper corrosion inhibitor in nitric acid 2M. In: *International Journal Electrochemistry and Science*, 2011, 6, p. 6261 – 6274.
165. Kumar U., Jyotikusum A. Thermodynamics of the adsorption of Pb (II) from aqueous solution on NCRH. In: *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2011, 2 (6), p. 416 – 420.
166. Sevim A. et al. An investigation of the kinetics and thermodynamics of the adsorption of a cationic cobalt porphyrine onto sepiolite. In: *Dyes and Pigments*, 2011, 88, p. 25 – 38.
167. Novak J., Labík St., Malíjevský A. Physical chemistry in brief. Prague, 2005, p. 262 – 292 and p. 315 – 320.
168. ISO 5725-2:1994. Méthodes statistiques, tome 5. Traitements des résultats de mesure de AFNOR, Paris: La Défense.
169. Clocotici V. Introducere în statistica multivariată. Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” – Iași, Facultatea de Informatică, 2007. <http://www.scribd.com/doc/75749584/58/Analiza-dispersională-bifactorială/>.

170. Agresti All.; Yongyi M. On small-sample confidence intervals for parameters in discrete distributions. In: *Biometrics*, 2001, 57 (3), p. 963 – 971.
171. Jäntschi L. *Prezentarea și prelucrarea datelor experimentale*. Cluj-Napoca: UTPress, 2013, 70 p. http://www.lori.academicdirect.org/books/press/PPDE_total.pdf
172. Bouverier J. Calcul de l'incertitude de mesure dans les laboratoires d'analyse. Comparaison de différentes techniques d'estimation. In: *Revue Française d'Oenologie*, 2004, 204, p. 27 – 28.
173. Daudin J., Duby C. *Techniques mathématiques pour l'industrie agroalimentaire*. Paris: Tec and Doc, 2002, p. 93 – 173.
174. Budic-Leto I. et al. Study of dynamics of polyphenol extraction during traditional and advanced maceration processes of the Babic grape variety. In: *Food Technol Biotechnology*, 2005, 43 (1), p. 47 – 53.
175. Brevet de invenție 2012 0045 MD. Procedeu de fabricare a vinului roșu sec / Prida I. și alții, (MD), nr. național 563 din 30. 11. 2012.
176. Carillo M. et al. An inertizing and cooling process for grapes cryomaceration. In: *Electronic Journal of Biotech.*, 2011, 14 (6), p. 1 – 14.
177. Brevet de invenție 0217683 A1 (EP). Procédé de vinification par macération carbonique et installation de vinification / Vidal Jacques, date of patent 08. 04. 87.
178. Ugliano M. *Enzymes in Winemaking*. In: *Wine Chemistry and Biochemistry*, New York: Springer, 2009, p. 103 – 126.
179. Ali I., Asim M., Tabrez A. Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. In: *Journal of Environment Management*, 2012, 113, p. 170 – 183.
180. Djebbar M. et al. Adsorption of phenol on natural clay. In: *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 2012, 6 (2, 15), p. 15 – 25.
181. Sturza R., Covaci E. Etudes visant la stabilisation protéique des vins blancs jeunes. Book of abstract International Conference of Applied Sciences, 9th ed., 4 – 6 June, 2015, Bacău, p. 107 – 108.
182. Lambri M. et al. Comparing the impact of bentonite addition for both must clarification and wine fining on the chemical profile of wine from Chambave Muscat grapes. In: *International Journal of Food Science and Technology*, 2012, 47, p. 1 – 12.
183. Sanborn M. et al. Impact of fining on chemical and sensory properties of Washington State Chardonnay and Gewürztraminer wines. In: *American Journal of Enology and Viticulture*, 2011, 61 (1), p. 31 – 41.

184. Achaerandio I. et al. Protein adsorption by bentonite in a white wine model solution. Effect of protein molecular weight and ethanol concentration. In: American Journal of Enology and Viticulture, 2001, 52 (2), p. 41 – 47.
185. Hong S. et al. Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. In: Journal of hazardous materials, 2009, 167, p. 630 – 633.
186. Covaci E. Variația unor parametri ai stabilității vinurilor albe tinere pe durata schemelor de tratare aplicate. Tezele conferinței tehnico-științifice a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților 15 – 17 noiembrie. Chișinău: UTM, 2013, 2, p. 41 – 44.
187. Sturza R., Covaci E. Stability of young wines in dependence of applied treatment method. Book of abstract International Symposium – Euro Aliment around food, 6th ed., 3 – 5 October 2013, Galati, Romania: Galati University Press, p. 112.
188. Sturza R., Covaci E. Aspects physico-chimiques de la stabilité des vins jeunes. Book of abstract International Conference of Applied Science, 7th ed., 7 – 9 May 2014, Bacău, p. 19.
189. Sturza R., Covaci E. L'influence du régime thermique sur le processus de stabilisation tartrique des vins jeunes. In: Scientific Study and Research, Chemistry and Chemical Engineering, Biotechnology and Food Industry, 2014, 15 (3), p. 245 – 253.
190. Covaci E. Thermodynamic and kinetic studies of potassium bitartrate sedimentation into young wines during the cold stabilization. Tezele conferinței științifice jubiliare a doctoranzilor „Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători” 10 martie. Chișinău: UnASM, 2015, p. 47.
191. Sturza R., Covaci E. Tartaric stabilization of young wines and thermodynamic indices of stability. In: Revue Roumaine de Chimie, 2015, 60 (11-12), p. 1019 – 1024.
192. Covaci E. Prida I. Optimization of colloidal stabilization of the young white wines. Tezele conferinței științifice a doctoranzilor „Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători” 10 martie. Chisinau: UnASM, 2015, p. 48.
193. Sturza R., Covaci E. Thermodynamic indices of tartaric crystallization during the stabilization of young white wines. Book of abstract International Conference – Modern Technologies in the food industry, 16 – 18 octombrie 2014, Chișinău: UTM, p. 377 – 382.
194. Sturza R., Covaci E. Stabilisation tartrique des vins jeunes. Book of abstract Le huitième colloque franco-roumain de chimie appliquée, 15 – 18 septembre 2014, Montpellier, p. 151.
195. Sturza R., Covaci E. Prida I. Effect of different chemical additives on the tartaric stabilization of young wines. Book of abstract International Conference – Modern Technologies in the food industry, 16 – 18 October, 2014, Chișinău: UTM, p. 297 – 303.

196. Sturza R., Covaci E. Utilisation des inhibiteurs de cristallisation pour la stabilisation tartrique des vins jeunes. Tezele conferinței Tehnico-Științifice Jubiliare a colaboratorilor, doctoranzilor și studenților, UTM, 20 – 21 octombrie 2014, Chișinău: UTM, II, p. 52 – 55.
197. Sturza R., Covaci E. Effect of crystallization inhibitors to prevent tartaric instability of white wines. In: The 7th International Symposium around food – Euro Aliment, 24 – 26 september 2015, Galați: University Press, p. 49.
198. Reglementare tehnică „Sistemul de organizare a pieței viti-vinicole și trasabilitatea produselor” aprobată prin hotărârea guvernului nr. 356 din 11. 05. 2009.
199. Sturza R., Covaci E. Principles and modalities to diminish the influence of the cork taint on wine quality. In: Proceedings of International Conference – Modern Technologies in the food industry, 1 – 3 November 2012, Chișinău: Bons Offices, vol. II, p. 166 – 171.
200. Institut français de la vigne et du vin. Les goûts de bouchon. Fiches pratique. <http://www.vignevin-sudouest.com/publications/fiches-pratiques/gouts-bouchon.php>.
201. Bates R. et al. PH of Solutions of Potassium Hydrogen d-Tartrate from 0 ° to 60 °C. In: Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1951, 47 (6), p. 433 – 438.
202. [Http://grafikus.ru/](http://grafikus.ru/) Interpretarea 3D a graficelor.
203. Covaci E. Influența talașului de stejar asupra caracteristicilor organoleptice și cromatice ale vinului roșu. Book of abstract International Conference of Young Researches, ediția a X-a 23 noiembrie. Chișinău: ULIM, 2012, p. 75.
204. Brevet de invenție 2392117 (FR). Appareil cristallisateur et extracteur de cristaux à partir de vin , date of patent 22. 12. 1978.
205. Tita O. et al. Applications de la refrigeration des vins dans l'assurance de la stabilite tartrique. In: Scientific Study and Research, 2006, 7 (4), p. 821 – 826.
206. Brevet de invenție 2470157 (FR). Procédé et dispositif pour la stabilisation du vin où d'autres boissons, date of publ. 05-29-1981.
207. Brevet de invenție 2364270 (FR). Procédé et dispositif pour la précipitation de sels en excès, et notamment de sels calciques et de tartre, à partir de boissons, priorité 7701689, publ. 07-04-1978.
208. Dunsford P., Boulton R. The kinetics of potassium bitartrate crystallization from table wines: effect of particle size, particle surface area and agitation. In: American Journal of Enology and Viticulture, 1991, 32, p. 100 – 105.
209. Dunsford, P.; Boulton, R. The kinetics of potassium bitartrate crystallization from table wines. American Journal of Enology and Viticulture, 1981, 32, p. 106 – 110.

210. Brevet de invenție 2536762 (FR). Procédé de stabilisation de moût de raisin, de vin et de champagne pour éviter des dépôts cristallins, priorité 8319114, publ. 01-06-1984.
211. Brevet de invenție 2010 0001 (MD). Procedeu de tratare a vinurilor materie primă cu frig / Prida I., Prida A., Ialovaia Ant. Nr. național 4057 din 31. 07. 2010.
212. Brevet de invenție 2000 0075 (MD). Procedeu de stabilizare a vinurilor și produselor vinicole contra precipitării tartrului / Prida A., Prida I. Nr. național 1673 din 31. 05. 2001.
213. Brevet de invenție, 2009 0136 (MD). Procedeu de stabilizare a vinurilor materie primă contra tulburărilor cristaline / Prida I., Prida A., Ialovaia Ant. Nr. național 4047 din 30. 06. 2010.
214. Brevet de invenție 1994 0119 (MD). Procedeu de stabilizare a vinului împotriva tulburărilor de calciu / Mamacov Z. și alții. Nr. național 159 din 28. 02. 1995.
215. Mínguez S., Hernández P. Tartaric stabilization of red, rose, white wines with L(+) Calcium tartrate crystal seeding. In: American Journal of Enology and Viticulture, 1998, 49 (2), p. 177 – 182.
216. Flanzy Cl. Oenologie fondements scientifiques et technologiques. Paris: Tec and Doc Lavoisier, 1998, 1311 p.
217. Legea viei și vinului nr. 57 – XVI din 10. 03. 2006, modificată și completată prin LP nr. 262 din 16. 11. 2012 publicată în Monitorul Oficial nr. 69 din 11. 01. 2013 cu data intrării în vigoare 11. 02. 2013.

Anexe

Anexa 1. Factorii determinanți ai calității strugurilor și vinului.

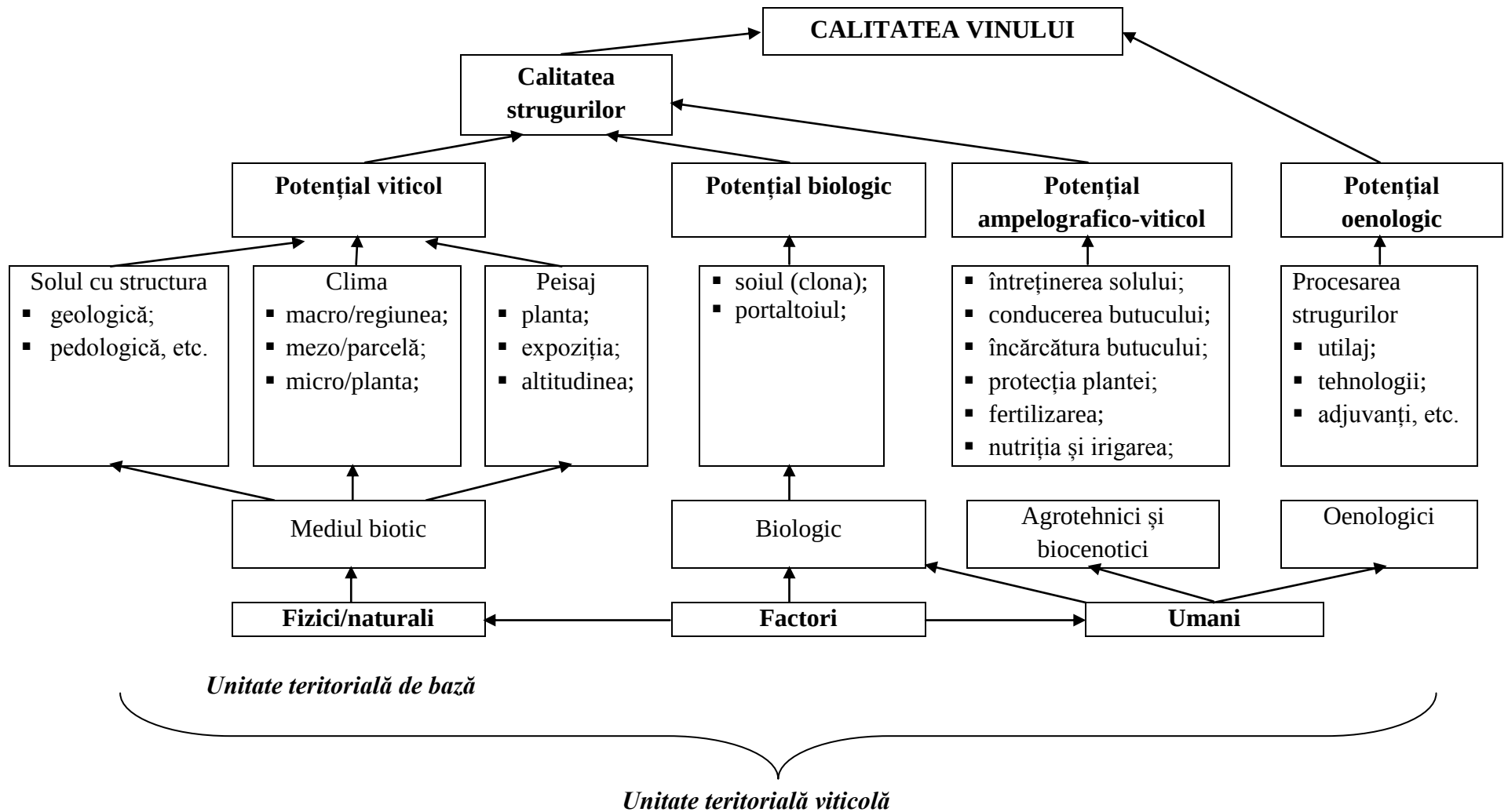


Figura A. 1. Interacțiunea factorilor fizici, biologici și tehnici asupra calității strugurilor și vinului [5].

Anexa 2. Cerere de înregistrare a brevetului de invenție de scurtă durată *Aparat pentru stabilizarea vinurilor împotriva tulburărilor cristaline.*

2129 / FC / 05.0 / A / 1 / P /

Referința
solicitantului/reprezentantului

Nr.

Data

Se completează de către AGEPI	
Registratura AGEPI intrare:	Registrul Național de Cereri
Nr. 1 2 2 9	de Brevet de Inventie de Scurtă Durată
Data 2014 OCT 08	(21) Nr. depozit S 2 0 1 4 0 1 3 0
	(22) Data depozit 2014 10.08.

Către AGENȚIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALĂ
A REPUBLICII MOLDOVA

Str. Andrei Doga nr. 24, bloc 1, MD-2024, Chişinău, Republica Moldova, tel.: (37322) 40-05-05, fax: 43-85-08

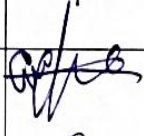
C E R E R E
DE BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

Cererea se va completa în 3 exemplare dactilografiate sau imprimate

I. (71) SOLICITANT (nume, prenume sau denumire completă, adresă, telefon și fax cu prefixul zonei) Covaci Ecaterina bd. Moscova nr. 26, ap. 10, MD 2045, mun. Chișinău, Republica Moldova Tel. dom./tel. mob. 022323049/ 069305475 E-mail: covaci_ecaterina@yahoo.com		Numărul de identificare de stat unic (IDNO/IDNP) 2001015205400 Cod țară conform normei ST. 3 OMPI MD
(71) SOLICITANT (nume, prenume sau denumire completă, adresă, telefon și fax cu prefixul zonei)		Numărul de identificare de stat unic (IDNO/IDNP) Cod țară conform normei ST. 3 OMPI
II. (74) MANDATAR AUTORIZAT / REPREZENTANT; sau REPREZENTANT COMUN (nume, prenume, adresă, telefon și fax cu prefixul zonei, nr. procurii) Covaci Ecaterina Bd. Moscova nr. 26, ap. 10, MD 2045, mun. Chișinău, Republica Moldova Tel. dom./tel. mob. 022323049/ 069305475 E-mail: covaci_ecaterina@yahoo.com Persoana indicată este desemnată să acționeze în fața AGEPI în calitate de: ☐ mandatar autorizat ☐ reprezentant ☒ reprezentant comun al solicitanților ☐ procură ☐ procură generală nr.		
III. ADRESA PENTRU CORESPONDENȚĂ (nume, prenume, adresă, telefon și fax cu prefixul zonei) Covaci Ecaterina Bd. Moscova nr. 26, ap. 10, MD 2045, mun. Chișinău, Republica Moldova Tel. dom./tel. mob. 022323049/ 069305475 E-mail: covaci_ecaterina@yahoo.com		
IV. SOLICIT(ĂM) în baza art. 14 alin.1 al Legii nr. 50/2008 privind protecția invențiilor eliberarea pe numele meu (nostru) a unui brevet de invenție de scurtă durată: (54) TITLUL: Aparat pentru stabilizarea vinurilor împotriva tulburărilor cristaline (51) Int. Cl. C12 G 1/02, C12 H 1/02		
V. (30) PRIORITATE INVOCATĂ: (31) Nr. _____ (32) data _____ (33) țara _____ Nr. _____ data _____ țara _____ (23) denumirea expoziției: _____ data _____ țara _____		
VI. REFERINȚĂ LA O CERERE ANTERIOARĂ (nr. depozit, data depozit, țara/oficiul)		
VII. (62) CEREREA este DIVIZIONARĂ din cererea cu: nr. depozit: _____ data depozit: _____		

continuare Anexa 2. Cerere de înregistrare a brevetului de invenție de scurtă durată
Aparat pentru stabilizarea vinurilor împotriva tulburărilor cristaline

2129 / FC / 05.0 / A / 1 / P /

VIII. DECLAR(ĂM) că INVENTATORUL(II) este (sunt): a) același (aceiași) cu SOLICITANTUL(ȚII) ☐ b) persoanele menționate la rubrica VIII ☒					
DECLARAREA INVENTATORILOR:					
(72) Numele și prenumele, cod țară conform normei ST. 3 OMPI	Adresa completă, numărul de identificare de stat unic (INDP)	Locul de muncă și funcția la data creării invenției	Semnătura inventatorului		
Covaci Ecaterina, MD	MD 2045, or. Chișinău, bd. Moscova 26, ap. 10, 2001015205400	Doctorand, Institutul de chimie al ASM,			
Prida Ivan, MD	MD 2005, or. Chișinău, str. Pertru Rareș 39/1 ap.9, 0962309893380	„Oenoconsulting” SRL Director			
IX. DOCUMENTE DEPUSE:					
în limba moldovenească /altă limba (subliniați limba necesară):	Nr. file	Nr. ex.	se anexează:	Nr. file	Nr. ex.
☒ - formular - tip cerere ☒ - descriere ☒ - revendicări ☐ - desene ☒ - rezumat traducerea materialelor cererii: ☐ - act de prioritate ☐ - procură	1 6 1 1	3 3 3 3	☐ - document referitor la plata taxelor ☐ -act privind acordarea reducerii la plata taxelor ☐ - declarație privind divulgarea invenției, conform art. 9 din Legea nr. 50/2008 alte documente: ☒ -Summary (eng).....	1	1
X. Semnătura solicitantului(lor)/reprezentantului (numele în clar): Covaci Ecaterina 			XI. a) Persoana care a prezentat cererea, alta decât solicitantul, reprezentantul (numele complet, actul de identitate): b) Semnătura persoanei care a receptionat cererea la AGEPI (numele în clar):  		
Data 8 octombrie 2014			XII. Registratura AGEPI ieșire: Nr. Data		

Anexa 3. Brevetului de invenție de scurtă durată nr. 952 *Procedeu de sulfitare a produsului vinicol.*



REPUBLICA MOLDOVA

Agencia de Stat pentru
Proprietatea Intelectuală

BREVET
DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ

Nr. **952**

Eliberat în temeiul Legii nr. 50/2008 privind protecția invențiilor

Titlul: **Procedeu de sulfitare a produsului vinicol**

Titular: **PRIDA Ivan, MD**

Data depozit: **2015.01.30**
Durata brevetului : **6 ani**

Descrierea invenției, revendicările și desenele constituie parte integrantă a prezentului brevet de invenție de scurtă durată



Director General



CHIȘINĂU



MD 952 Y 2015.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) *Agentia de Stat
pentru Proprietatea Intelectuala*

(11) **952** (13) **Y**
(51) Int.Cl. *C12G1/04 (2004.01)*
C12G1/00 (2004.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE DE SCURTĂ DURATĂ

In termen de 6 luni de la data publicării menționate privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: 2015.0013 (22) Data depozit: 2015.01.30	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului 2015.09.30, BOFIM. 9/2015
(71) Solicitant: PRIDA, Ivan, MD (72) Inventatori: PRIDA, Ivan, MD; IALOMAJA, Antonina, MD; KRAJEVSKAJA, Alla, MD; STURZA, Rodica, MD; COMACIEscutina, MD (73) Titular: PRIDA, Ivan, MD	

MD 952 Y 2015.09.30

(54) **Procedeu de sulfatare a produsului vinicol**

(57) **Rezumat**

1
Invenția se referă la industria vinicolă, și anume la procedee de sulfatare a produselor vinicole.

Procedeele de sulfatare a produsului vinicol, conform invenției, prevede pregătirea soluției apoase de sulfat de potasiu, adăugarea în

2
amestec a acidului tartaric în formă solidă sau de soluție apoasă, amestecarea intensivă cu capacitatea opțională a precipitatului format pentru și administrarea amestecului în produsul vinicol.

Revenind la:

MD 952 Y 2015.09.30

6

stabilității lor cristaline (temperatura de saturare a bitartratului de potasiu în vinurile spumante fabricate nu s-a schimbat).

5 Licoarea de corpelină, sulfată după procedeul cunoscut cu metabisulfid de potasiu în aceeași doză, s-a tulburat și a format precipitat la odihnă. Folosită la producerea vinurilor spumante de masă, cu filtrație suplimentară, ea a diminuat gradul de stabilitate cristalină al amestecului (temperatura de saturare a bitartratului de potasiu în vinurile spumante a crescut cu 2,1...3,8 °C).

10 Exemplu de descriere permit de a trage concluzia că procedeul propus permite obținerea metabisulfidului pozitiv pusconizat, adică majorarea stabilității produselor vinicole prin diminuarea riscurilor de tulburări cristaline.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. *Encicluil Vinificația primară*, Chișinău Continental Group, 2011, p.208-209
2. *Encicluil Vinificația primară*, Chișinău Continental Group, 2011, p.209-213
3. *Encicluil Vinificația primară*, Chișinău Continental Group, 2011, p.213-214

(57) Rezumări

1. Procedeul de sulfitare a produsului vinicol care prevede pregătirea soluției apoase de sulfid de potasiu, adăugarea în amestec a acidului tartaric în formă solidă sau de coluină apoasă, amestecarea intensivă cu separarea opțională a precipitatului format, punerea și administrarea amestecului în produsul vinicol.

2. Procedeul, conform revendicării 1, în care acidul tartaric în formă solidă se adăugă în coluină de sulfid în cantitate stoichiometrică în raport cu cantitatea de potasiu care se conține în sulfidul de potasiu.

3. Procedeul, conform revendicării 1 și 2, în care în calitate de sulfid de potasiu se utilizează metabisulfidul de potasiu, din care se pregătește o coluină apoasă cu concentrația de 100 g/dm³.

4. Procedeul, conform revendicării 1 și 3, în care coluină apoasă de acid tartaric are o concentrație de 250...300 g/dm³ și se adăugă în coluină de metabisulfid de potasiu în raport de 1:2 respectiv după volum.

Șef Secție Examinare

GRIGOR Petru

Examinator

COLESCU Ines

Redactor

LOZOVANU Maria

**Anexa 4. Act de implementare a regimurilor tehnologice recomandate la stabilizarea
vinurilor albe tinere.**

Cod fiscal 1003600093361
MD-2064, or. Chișinău, str. Creangă, 25
Tel.(37322) 75-08-48, 74-88-74
Fax: (37322) 74-29-53
E-mail prida@mtc.md

**OENO
Consulting
S.R.L.**

Cod TVA 0503099
Cont. 222470301352
în B.C.A. "Banca Socială" SA
or. Chișinău, cod BSOCMD2X
iprida@hotmail.com

Nr. 18 din 23.02.2015

**Act de implementare a regimurilor
tehnologice de stabilizare a vinurilor albe tinere**

Întreprinderea tehnico-științifică „*Oenoconsulting*” SRL prin prezentul act atestă că, în procesul de asistență tehnologică la combinatul de vinuri „*Cricova*” S.A, str. Petru Ungureanu nr.1, localitatea Cricova, în perioada decembrie 2014 – ianuarie 2015, au fost testate și implementate regimurile de stabilizare complexă prin tratare cu frig a vinurilor albe tinere, argumentate și recomandate de către doctoranda Covaci Ecaterina.

Stabilizarea complexă a vinurilor albe tinere a fost efectuată prin tratarea vinurilor răcite cu amestec de suspensie încălzită de bentonită și piatră de vin (bitartrat de potasiu). În calitate de agent de cristalizare se folosesc suspensia de bentonită cu săruri tartrice încălzită în limita temperaturii 85-100°C, care realizează instantaneu microcristale tartrice endogene în volumul vinului răcit și servesc ulterior suprafețe de cristalizare. Regimurile propuse au fost argumentate teoretic și testate prealabil în condiții de laborator de către doctoranda Covaci E. (Centru de Cercetări Oenologice, UTM) cu obținerea vinurilor stabile contra tulburărilor cristaline și coloidale.

În baza rezultatelor obținute, regimurile și procedeele respective au fost implementate în stabilizarea a 3 loturi de vin alb tânăr de soi în volum total de 7000 dal. După tratarea la regimurile: temperatura = $-4 \div -5^{\circ}\text{C}$, doza de suspensie fierbinte administrată variază între 0,5-0,7 g bentonită per dm^3 de vin, durata de menținere la frig 2-3 zile și filtrarea izotermă, s-a confirmat stabilitatea cristalină și coloidală a vinurilor tratate. Proprietățile organoleptice ale vinurilor albe tinere obținute nu s-au modificat considerabil. Acestea se caracterizează prin: culoare galben pai de intensitate medie și luciu, aromă specifică soiului, gust structurat și aciditate echilibrată.

Director ÎTȘ „*Oenoconsulting*” SRL,
doctor în științe tehnice, cercetător științific superior

Prida Ivan

OENO Consulting
Научно-техническое предприятие

**Anexa 5. Act de implementare a regimurilor tehnologice recomandate la stabilizarea
vinurilor roșii tinere.**

Cod fiscal 1003600093361
MD-2064, or. Chișinău, str. Creangă, 25
Tel.(37322) 75-08-48, 74-88-74
Fax: (37322) 74-29-53
E-mail prida@mtc.md

**OENO
Consulting
S.R.L.**

Cod TVA 0503099
Cont. 222470301352
în B.C.A. "Banca Socială" SA
or. Chișinău, cod BSOCMD2X
iprida@hotmail.com

Nr. 19 din 23.02.2015

**Act de implementare a regimurilor
tehnologice de stabilizare a vinurilor roșii tinere**

Întreprinderea „Oenoconsulting” SRL prin prezentul act atestă că, în procesul de asistență tehnologică la combinatul de vinuri „Cricova” S.A, str. Petru Ungureanu nr.1, localitatea Cricova, în perioada decembrie 2014 – ianuarie 2015, au fost testate și implementate regimurile de stabilizare complexă prin tratare cu frig a vinurilor roșii tinere recomandate și argumentate de către doctoranda Covaci Ecaterina.

Stabilizarea complexă a vinurilor roșii tinere a fost efectuată prin tratarea vinurilor răcite cu amestec de suspensie încălzită de gelatină și piatră de vin (bitartrat de potasiu), urmată de administrarea suspensie încălzite de bentonită saturată în săruri tartrice. Suspensiile tartrice de bentonită și gelatină încălzite servesc drept agent de cristalizare în vinurile roșii. Suspensia de gelatină în care s-a adăugat săruri tartrice a fost încălzită în limita de temperaturi 35-55°C iar cea de bentonită pînă la 85-100°C.

Regimurile tehnologice elaborate/propuse sunt bazate pe inițierea rapidă a micro-cristalelor sărurilor tartrice endogene în vinul răcit, care au fost argumentate teoretic și testate de doctoranda Covaci E. în condiții de laborator (Centru de Cercetări Oenologice, UTM) cu obținerea vinurilor stabile contra tulburărilor cristaline și coloidale.

În baza rezultatelor obținute, regimurile și procedeele respective au fost implementate în stabilizarea a 4 loturi de vin roșu tînăr de soi în volum total de 10 000 dal. Vinurile roșii tinere au fost tratate la regimurile: răcirea la temperatura = $-4 \div -5^{\circ}\text{C}$, administrarea suspensiei de piatră de vin și gelatină încălzită ($0,10-0,30 \text{ g/dm}^3$ gelatină), urmată de administrarea suspensiei încălzite de piatră de vin și bentonită ($0,3-0,6 \text{ g/dm}^3$ bentonită), menținerea timp de 1-2 zile și filtrarea izotermă finală.

Vinurile roșii tinere, tratate după regimurile recomandate, respectă testurile de stabilitate cristalină și coloidală, iar proprietățile lor organoleptice nu s-au modificat considerabil.

Director ÎTȘ „Oenoconsulting” SRL,
doctor în științe tehnice, cercetător științific superior

OENO Consulting
Научно-техническое предприятие



Anexa 6. Exemple de sisteme disperse alimentare.

Tabelul A. 1. Exemplificarea sistemelor disperse alimentare și fenomenele de natură coloidală ale acestora [52].

Nr. crt.	Produsul alimentar	Elementele constitutive	Explicarea fenomenelor ce descriu starea de coloid a produsului
1	Înghețată	Picături de grăsime, cristale de gheață și mici alveole de aer.	Coexistența concomitentă a emulsiilor, spumelor și gelurilor.
2	Brânză	Săruri minerale, vitamine, substanțe azotate cu moleculă mică, lactoză, substanțe grase, proteine, fermenți, etc.	Micele de fosfocazeinat de calciu compuse din submicele unite prin legături electrostatice sau hidrofobe cu formarea agregatelor metastabile sub acțiunea chimozinei. Acestea la rândul lor se unesc și conduc la apariția structurii geliforme corespunzătoare brânzei.
3	Lapte	Săruri minerale, vitamine hidro- și liposolubile, substanțe azotate, lactoză, lipide, pigmenți, proteine amfifile, gaze dizolvate, etc.	Coexistența fazei apoase și celei uleioase, coloizilor de asociație și a spumei.
4	Unt	Grăsimi, apă, zară, fosfolipide, gliceride solide amorfe sau microcristalite, particule de cazeină, vitamine A, D și E.	Inversarea emulsiei directe A/U, specifică smântînii într-o emulsie inversă U/A, specifică untului prin baterea acesteia.
6	Dresing-urile pentru salată, sosurile speciale	Grăsimi, acizi organici, condimente, uleiuri rafinate, etc.	Existența grăsimilor emulsionate și agregatelor mici de surfactanți numite micele de asociație. Particulele dispersate sunt de dimensiuni cuprinse între: nanometri (micele) → microni (picături de emulsii) → milimetri (spume).
7	Ciocolata	Zahăr fin măcinat, cacao, margarină, stabilizatori, arome naturale, lapte praf, unt, lactil-monogliceride, esteri ai sorbitanului, etc.	Dispersarea substanțelor solide (zahărul fin, cacaoa, laptele praf) în untul de cacao denotă prezența unui sistem dispers. Emulgatorii prezenți se adsorb pe suprafața particulelor solide și micșorează frecarea față de untul de cacao, favorizînd formarea unei paste omogene.
9	Berea	Apă (92 % din greutate), componentele: • nevolatile (proteine, hidrați de carbon, aminoacizi, acizi organici, săruri minerale, vitamine, nucleotide, nucleozide); • volatile (alcooli, aldehide, cetone, acizi, esteri, lactone, hidrocarburi, compuși cu sulf, amine, etc.).	Prezența concomitentă în sistem a coloizilor de asociație (hidrofili), sistemelor hidrofobe microeterogene, spumei, suspensiilor, etc. Unele dintre substanțele nevolatile (proteinele și polizaharidele) sunt molecule amfifile ce formează micele de asociație care influențează gustul berii.

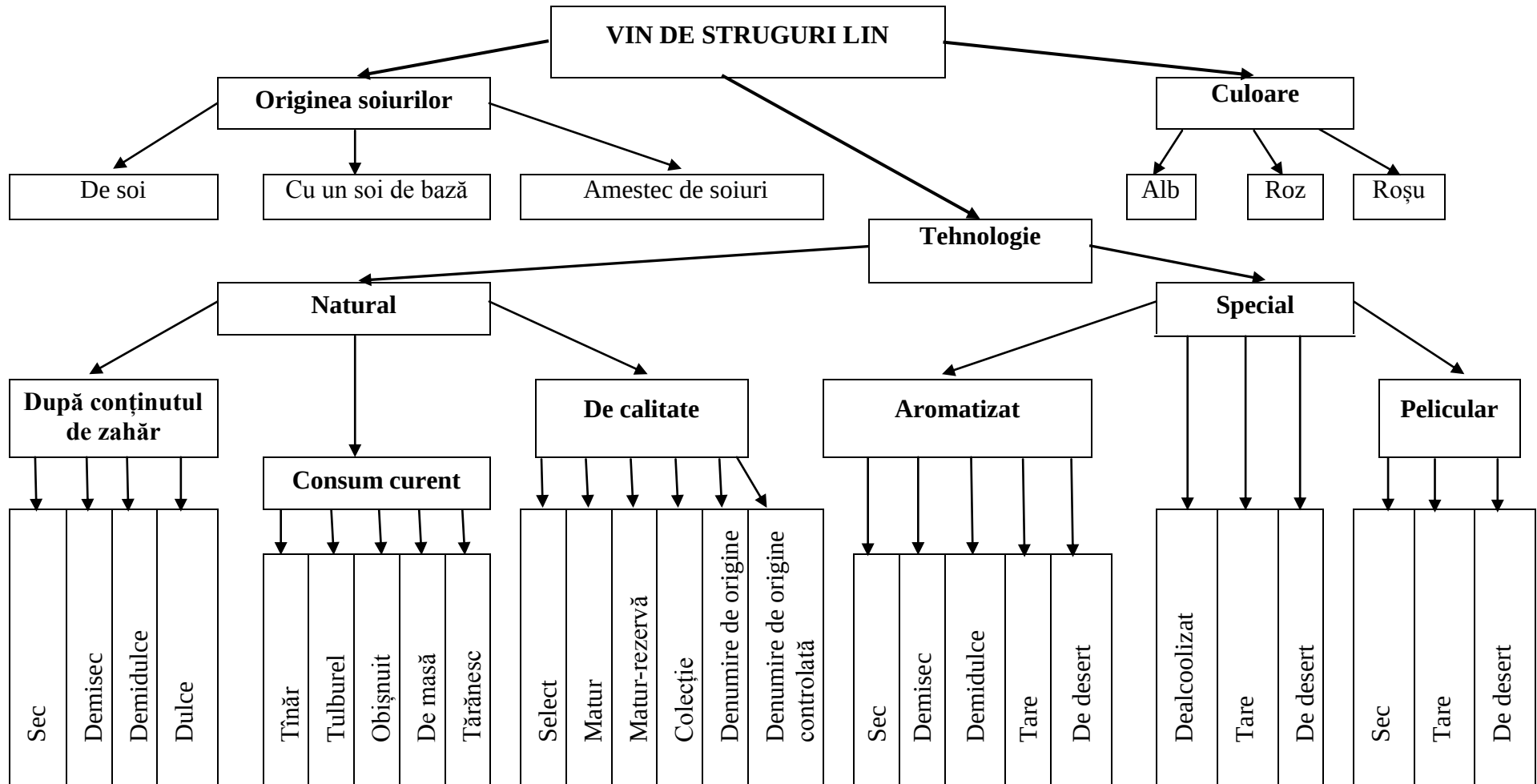


Figura A. 2. Clasificarea vinurilor după principalele criterii stipulate în documentele legislativo-normative din Republica Moldova [217].

Anexa 8. Compoziția chimică a vinului pe principalele clase de substanțe chimice.

Tabelul A. 2. Compuși chimici constitutivi ai vinului pe clase și proveniența acestora [12, 216].

Nr. crt.	Grupul compușilor	Principalele componente	Cantități limită, g/l	Originea sau proveniența componentului constitutiv	Rolul în compoziția vinului
1.	Apă biologică		750 ÷ 900	Strugurii	Denotă autenticitatea vinurilor
2.	Alcoolii	Etanol	70 ÷ 150	Fermentația alcoolică	Stabil chimic dar instabil microbiologic
		Metanol	0,015 ÷ 0,5	Strugurii, hidroliza pectinelor în timpul fermentației	Conținut de 0,1 ÷ 0,2 g/l în vinurile roșii și de 0,35 g/l vinurile hibride
		Alcoolii superiori și aromatici	0,15 ÷ 0,5	Fermentația alcoolică și metabolizarea aminoacizilor	În conținuturi mici favorizează pozitiv însușirile senzoriale (aroma și buchetul) ale vinului iar în conținuturi mari defavorizează acești parametri
3.	Acizi	Tartric	3 ÷ 6	Strugurii, exogen la corecția acidității	În conținuturi reduse imprimă vînozitate vinurilor
		Malic	1 ÷ 6	Strugurii	Metabolizat de unele drojdii. Conferă aroma de fructe iar în exces gustul de aciditate crudă a vinurilor
		Lactic	0,25 ÷ 0,5	Fermentația malo-lactică	Imprimă suplețe și moliciune
		Acetic	0,1 ÷ 1	Fermentația alcoolică și activitatea bacteriilor acetice	Describe starea de sănătate și sporește în timpul păstrării vinurilor
		Sulfuros	0,15 ÷ 0,2	Exogen la sulfitare	Realizează acțiune antibacteriană, se volatilizează ușor
4.	Zaharuri reducătoare	Glucoză, fructoză	1 ÷ 5	Strugurii și mustul concentrate	Conferă gustul dulce și plăcut al vinurilor
5.	Compuși fenolici	Acizi fenolici totali	0,001 ÷ 0,0124	Strugurii	Conferă culoarea, valoare biologică și buchetul de învechire vinurilor
		Taninuri	0,2 ÷ 3,5		Scad prin policondensare în perioada de învechire
		Flavone	0,001 ÷ 1		Scad prin copolimerizare și condensare reciprocă în perioada de învechire a vinurilor
		Antociani monoglucozidici	0,2 ÷ 0,9		
		Resveratrol cis/trans	0,0012 ÷ 0,071		Dispare în perioada de învechire a vinurilor

Continuare anexa 8 (tabelul A. 2).

6.	Substanțe azotate	Totale	0,08 ÷ 2,4	Struguri, fermentația alcoolică și malo-lactică	Responsabile de compușii aromatici din vin ce conferă specificitatea soiului
		Amoniac	0,001 ÷ 0,007	Fermentația malo-lactică	Conținut majorat în vinurile cu fermentație malo-lactică
		Aminoacizi	0,8 ÷ 1,3	Struguri și fermentația alcoolică	Conferă proprietăți de spumare iar conținutul se reduce prin operațiunile de cleire și maturare
		Proteine	0,1 ÷ 1,5	Struguri și autoliza levurilor	Diminuarea conținutului prin operațiuni de cleire și maturare
		Amine biogene	0 ÷ 0,002	Fermentația malo-lactică	Majorare în perioada de maturare îndelungată
		Nitrați	0,001 ÷ 0,0012	Struguri	Majorare prin macerația pe boștină a mustuielii
7.	Substanțe minerale	Totale	1,3 ÷ 4	Struguri, vase, tratamente tehnologice	Crează valoarea alimentară a produsului și produc casările metalice în conținut excesiv
		Potasiu	0,4 ÷ 1,5	Struguri și sulfitarea cu sulfiți de potasiu	Conferă gustului aciditate și corpolență Precipită sub formă de tartrat acid de potasiu
	Cationi	Calciu	0,05 ÷ 0,25	Struguri și dezacidifierea cu carbonați de calciu	Precipită sub formă de tartrat de calciu
		Sodiu	0,01 ÷ 0,15	Struguri și operațiunile tehnologice	Contribuie la precipitarea coloizilor instabili
		Magneziu	0,05 ÷ 0,76	Struguri	
		Fierul	0,005 ÷ 0,03	Struguri, utilaj și conexiunile tehnologice neemailate	Contribuie la precipitarea substanțelor fenolice
		Cupru	0,001 ÷ 0,006	Struguri și contaminarea cu pesticide	Diminuează la fermentație și la păstrare
		SO ₄ ²⁻	0,4 ÷ 1,5	Struguri, vase, tratamente, etc.	Favorizează desfășurarea fermentației alcoolice (PO ₄ ³⁻) Menține echilibrul oxido-reducător al vinurilor
		Cl ⁻	0,02 ÷ 0,8		
		PO ₄ ³⁻	0,06 ÷ 0,8		
	Anioni				
8.	Substanțe odorante	Terpene	0,2 ÷ 2,8 · 10 ⁻³	Struguri, fermentația și păstrarea	Crează aroma de soi și unele arome specifice
9.	Coloizi	Polimeri ai glucidelor	Conținut variabil	Struguri fermentați alcoolică, levuri	Sărăcirea vinului în coloizi reduce amploarea gustul În exces îngreunează stabilizarea coloidală și cristalină naturală

Anexa 9. Analiza critică a procedeelor de stabilizare cristalină a vinurilor.

Tabelul A. 3. Analiza comparativă a procedeelor recomandate în literatura de specialitate pentru stabilizarea cristalină a vinurilor.

Nr. crt.	Denumirea procedeeului, sursa bibliografică citată	Avantaje	Dezavantaje
1.	Tratarea clasică cu agent frigorific [204, 205].	Permite stabilizarea vinurilor în termen de 10 ÷ 15 zile, îmbunătățește stabilitatea microbiologică și oxidativă a acestora.	Necesită menținerea îndelungată la temperaturi negative. Stabilitatea vinului este de scurtă durată iar procedeul este anevoios și economico – limitativ.
2.	Stabilizarea prin contact cu cristale de tartrat acid de potasiu exogen (4 ÷ 8 g/l) [206].	Prezența germenilor cristalini de natură exogenă accelerează cristalizarea excesului de săruri tartrice, servind ca suport de creștere. Prezintă eficiență majoră și o durată redusă de tratare cu frig a vinurilor comparativ cu metoda clasică.	Necesită administrarea unor cantități mari de tartrați pentru suprasaturarea vinurilor care după dizolvare sunt imprevizibili. Eliminarea lor este îngreunată de influența factorilor de compoziție și proprietățile fizico – chimice ale vinurilor (coloizii protectori, compușii fenolici, etc.).
3.	Stabilizarea prin contact, dimensiunile cristalelor sunt bine determinate și cuprinse în limitele 10 ÷ 100 μm [22, 207 – 209].	Durata tratării vinurilor se diminuează până la câteva ore, permite valorificarea tartratului prin refolosirea sa de la 3 până la 10 ori, aplicarea sa în flux continuu sau static este posibilă.	Cerințe speciale referitoare la dimensiuni constante și optime ale cristalelor, puritate adecvată și divizionare minuțioasă a cristalelor introduse. Se realizează inactivarea cristalelor prin acoperirea cu substanțe coloidale sau macromoleculare.
4.	Stabilizarea prin contact cu refolosirea tartrului colectat din procesul de detartrare a vinurilor [210].	Permite recuperarea, asigurarea calității, purității și granulometria tartratului înainte de introducerea în vinul răcit.	Tartratul colectat din detartrarea unui lot mic de vin nu asigură eficacitate prin refolosirea sa în detartarea altui lot de vin care diferă compozițional. Aplicarea sa necesită stabilizarea unor volume mari de vin, conectarea unor utilaje suplimentare în circuitul de detartrare care realizează mărunțirea, separarea și dozarea agentului de cristalizare în vinul răcit din cisternele izoterme.
5.	Stabilizarea prin contact cu administrarea agenților de cristalizare sub formă de suspensie de săruri tartrice încălzite (35 ÷ 100 °C) în vinul pre-răcit [128].	Reducerea semnificativă a duratei de tratare a vinului și a consumului substanțelor de cleire de până la 2 ori. Permite obținerea concomitentă a stabilității cristaline și coloidale a vinului. Utilizarea este avantajoasă economic prin excluderea cheltuielilor referitoare la cleire și filtrarea adițională a vinurilor realizată prin metoda clasică.	Necesită colectarea și folosirea sărurilor tartrice exogene, destul de costisitor și nu este asigurat cu un echipament tehnic ce permite implementarea sa în producție.

Continuare anexa 9 (tabelul A. 3).

6.	Stabilizarea fracționată a vinurilor [211].	Crearea condițiilor optime de formare a cristalelor și creșterea ulterioară a acestora la etapa a doua de stabilizare. Atingerea stabilității cristaline în termeni restrânși și de durată.	Accelerarea procesului de formare și maturare a vinului ca urmare a solvirii unor cantități importante de oxigen în timpul tratării fracționate. Aplicarea sa necesită stabilizarea unor volume mari de vin, efectul este imprevizibil ca urmare a imposibilității controlului și dirijării sale corespunzătoare.
7.	Stabilizarea coloidală și tartrică concomitentă prin cleirea la rece a vinurilor [90].	Se exclude tratarea repetată a vinului, eliminarea excesului de proteice și substanțe colorante pe durata tratării. Eficiență de până la 1,6 ori mai mare față de tratarea pe etape în aceleași condiții. Reducerea în medie a compușilor determinanți ai tulburărilor coloidale este de 20 – 50 %, iar consumul agenților de cleire este de 2 până la 6 ori mai mic comparativ cu tratarea la temperaturi pozitive.	Aplicarea procedurii necesită stabilizarea unor volume mari de vin, conectarea unor utilaje suplimentare în circuitul de detartrare a vinurilor, care realizează dozarea agentului de cristalizare și a celui de cleire în vinul răcit din cisternele izoterme.
8.	Stabilizarea prin contact cu administrarea suspensie de bentonită, etanolului și sărurilor de potasiu înainte de tratarea cu frig [212].	Procedeul înglobează avantajele procedurilor descrise anterior – diminuare considerabilă a duratei de stabilizare prin eliminarea perioadei lente de formare a germenilor de cristale, precum și avantajul economic prin re folosirea în proporție de 80 % a tartratului colectat la detartrarea vinurilor.	Necesitatea unui personal bine calificat și experimentat la utilizarea procedurii și imposibilitatea folosirii sale la întreaga gamă de vinuri în special a celor cu aciditate scăzută.
9.	Stabilizarea prin contact cu administrarea acidului tartric și bicarbonatului de potasiu [213].	Permite corectarea acidității concomitent cu tratarea cu frig iar substanțele administrate îndeplinesc rol dublu de corecție a acidității și inițiatori ai procesului de cristalizare în vinuri. Extinderea limitelor de utilizare a procedurii la o gamă largă de vinuri cu componență diferită și diminuarea cerințelor față de calificarea personalului operațional.	Stabilizarea vinului este îndelungată prin necesitatea formării compușilor tartrici din aditivii utilizați ca urmare a reacției chimice și după aceasta inițierea și creșterea acestor cristale ca proces fizico–chimic. Necesitatea asigurării unei omogenități constante în vinul răcit, de altfel se prelungește termenul de tratare sau riscul instabilității cristaline este iminent.
10.	Stabilizarea prin contact cu administrarea oxalatului de potasiu și de sodiu în vinul răcit [214, 215].	Decalcinarea realizată cu oxalați reduce excesul de calciu din vinuri cu 72 ÷ 77 % față de conținutul inițial, iar precipitatul format este ușor eliminat prin filtrare și nu afectează calitatea vinului tratat.	Existența riscului de solubilizare a substanțelor administrate, imprevizibilitatea stabilizării cristaline față de tartratul neutru de calciu prin influența factorilor compoziționali (coloizii protectori, compușii fenolici) și proprietăților fizico-chimice.

Anexa 10. Valoarea indicilor fizico-chimici și cromatici în probele de vin experimentale.

Tabelul A. 4. Indicii fizico-chimici și cromatici ai vinurilor în dependență de schemele tehnologice aplicate.

Nr. crt.	Denumirea parametrului determinat	Vin alb din soiul				Vin roșu din soiul		
		Chardonnay		Pinot Blanc		Pinot Noir		Merlot
		Schema I	Schema II	Schema I	Schema II	Schema I	Schema III	Schema III
1.	Titrul alcoolic volumic, $\pm 0,25$ % vol.	12,62	12,30	12,22	12,13	12,25	11,63	11,25
2.	Valoarea pH-ului, $\pm 0,01$ u.a.	3,13	3,08	3,27	3,18	3,30	3,42	3,12
3.	Concentrația în masă a acizilor titrabili, $\pm 0,04$ g/l acid tartric	7,42	7,21	6,24	6,08	6,92	6,21	6,43
4.	Concentrația în masă a zahărului rezidual, $\pm 0,12$ g/l	2,83	3,54	1,45	1,60	4,05	5,24	3,47
5.	Concentrația în masă a acizilor volatili, $\pm 0,04$ g/l acid acetic	0,42	0,34	0,45	0,40	0,52	0,46	0,48
6.	Conținutul de fier, $\pm 0,05$ mg/l	5,83	5,21	4,21	4,10	6,47	6,51	5,12
7.	Conținutul anhidridei sulfuroase, forma liberă/total, ± 1 mg/l	19/126	22/142	16,5/147	18,4/150	18/150	24/170	13/120
8.	Intensitatea cromatică, $\pm 0,001$ u.a.	0,092	0,089	0,104	0,094	1,483	1,217	0,847
9.	Nuanța culorii, $\pm 0,001$	-	-	-	-	0,846	0,678	0,588
10.	Conținutul compușilor fenolici, $\pm 0,01$ mg/l	148,76	127,48	124,82	98,94	1946,54	1474,74	679,14
11.	Conținutul compușilor antocianici, $\pm 0,01$ mg/l	-	-	-	-	396,21	321,11	256,40

Notă: Schema I – Metoda clasică de vinificare a strugurilor; Schema II – Criomacerarea strugurilor albi; Schema III – Macerația carbonică a strugurilor roșii.

Anexa 11. Valoarea indicilor specifici în probele de vin experimentale.

Tabelul A. 5. Indicii specifici ai vinurilor în dependență de schemele tehnologice aplicate.

Nr. crt.	Denumirea parametrului determinat	Vin alb din soiul				Vin roșu din soiul		
		Chardonnay		Pinot Blanc		Pinot Noir		Merlot
		Schema I	Schema II	Schema I	Schema II	Schema I	Schema III	Schema III
1.	Conținutul acidului tartric, $\pm 0,01$ g/l	2,62	2,25	2,47	2,15	2,27	2,00	2,00
2.	Conținutul proteinelor, $\pm 0,01$ mg/l	63,42	50,24	62,74	57,41	42,07	28,17	24,32
3.	Conținutul ionilor de potasiu, $\pm 0,002$ g/l	0,920	0,846	0,879	0,821	1,07	0,734	0,674
4.	Temperatura de saturație după KTH, $\pm 0,3$ °C	21,6	20,4	18,9	18,2	21,04	18,74	17,06
5.	Temperatura de saturație după CaT, $\pm 0,5$ °C	11,9	11,0	9,8	9,5	10,8	9,6	11,1
6.	Conductivitatea electrică, ± 10 μ S/cm	1988	1813	1880	1770	2066	1910	1920
7.	Capacitatea antioxidantă, $\pm 0,002$ mg-ech Trolox/ml	0,016	0,014	0,015	0,014	0,340	0,314	0,287
8.	Nivelul de inhibare, $\pm 0,02$ %	99,69	94,71	96,01	97,14	98,86	94,14	88,71
9.	Prezența instabilității, apreciată vizual:							
	- proteice	++	+	++	++	-	-	-
	- coloidale					+++	++	+
	- microbiologice	-	-	-	-	-	-	-
	- cristaline	+++	++	+++	++	+++	++	+
10.	Nota organoleptică, puncte, $\pm 0,1$ puncte	7,8	7,9	8,0	8,2	8,2	8,4	8,4

Notă: Schema I – Metoda clasică de vinificare a strugurilor; Schema II – Criomacerarea strugurilor albi; Schema III – Macerația carbonică a strugurilor roșii; ”+” – stabil, ”-” – nestabil

DECLARAȚIA PRIVIND ASUMAREA RĂSPUNDERII

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

Covaci Ecaterina

Semnătura



Data

3 iunie 2016

CURRICULUM VITAE

Nume, prenume: COVACI Ecaterina

Data și locul nașterii: 18 mai 1985, localitatea Călugăr, r-nul Fălești, Republica Moldova.

Cetățenie: MD



Studii:

2003 – 2007: Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea de Tehnologie și Management în Industria Alimentară, ciclul I (licență), specialitatea „Technologie Alimentaire”.

2007 – 2008: Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea de Tehnologie și Management în Industria Alimentară, ciclul II (masterat), specialitatea „Managementul vitivinicol”.

2007 – 2011: Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, ciclul I (licență), specialitatea „Chimie”.

01.03 – 26.04.2014: Centrului Educațional Pro Didactica, cursuri de formare profesională continuă, tematica „Didactica Universitară. Formarea și Evaluarea Competențelor Profesionale” durată 128 ore.

2012 – 2015: Institutul de Chimie al AȘM, laboratorul Chimie Cuantică, Cataliză și Metode Fizice, doctorandă în cadrul școlii doctorale a UnAȘM, specialitatea 144.01 „Chimie fizică”.

Stagii:

Septembrie – noiembrie 2006: Institutul Viei și Vinului „Institut de Vigne et Vin”, Dijon (Franța), cercetător științific stagiar, stagiul profesional de cercetare.

Iunie – iulie 2009: Grădinița de copii №1, „Miorița”, localitatea Slobozia Mare, r-nul Cahul, Moldova, pedagog preșcolar, stagiul pedagogic.

Septembrie – decembrie 2010: Liceul „Gheorghe Asachi”, or. Chișinău, Moldova, studentă stagiară, practica de inițiere în specialitate.

Martie – aprilie 2011: Liceul „Gheorghe Asachi”, or. Chișinău, Moldova, profesor stagiar, practica pedagogică de stat.

Domenii de activitate științifică: chimie fizică, oenologie, chimie minerală și analitică.

Activitatea profesională:

Octombrie – decembrie 2006: membru al juriului de degustători din cadrul proiectului Moldo-American MOB 23060 CS 03, catedra Enologie, Facultatea de Tehnologie și Management în Industria Alimentară, Universitatea Tehnică a Moldovei

Octombrie 2007 – prezent: Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea de Tehnologie și Management în Industria Alimentară, catedra Enologie, inginer categoria I.

Septembrie 2008 – prezent: Universitatea Tehnică a Moldovei, Facultatea de Tehnologie și Management în Industria Alimentară, catedra Chimie și Oenologie, lector universitar.

Noiembrie 2013 – prezent: Universitatea Tehnică a Moldovei, departamentul de perfecționare „Școala de Sommelier”, formator licențiat.

Participări în proiecte naționale și internaționale:

2004 – 2005: Bilateral Grants Program (BGP III) MRDA (MOB2-3060-CS-03) „Sensory Impact of Oak Growing and Cooperage Practices on Wine and Spirits Aged in Oak Barrels”, Universitatea Tehnică a Moldovei, catedra Enologie.

2011 – 2014: Proiect instituțional de cercetări științifice fundamentale nr. 11.817.08.22 F „Studiul structurii geometrice și electronice ale noilor compuși coordinativi și nanomateriale, dinamicii spinilor și proceselor redox”, Institutul de Chimie al AȘM, laboratorul Chimie Cuantică, Cataliză și Metode Fizice.

2013 – prezent: Proiect investițional european finanțat de BEI „Renovarea utilajului laboratoarelor de instruire pentru desfășurarea cursurilor practice cu profil vitivinicol”, Universitatea Tehnică a Moldovei, catedra Enologie.

Participări la foruri științifice naționale și internaționale:

Conferința Tehnico-Științifică a Colaboratorilor, Doctoranzilor și Studenților. Chișinău: UTM, 2012 – 2015; Conferința Internațională „Modern Technologies in the food industry”, Chișinău: UTM, 2012 și 2014; Conferința Internațională a Tinerilor Cercetători, ediția a X-a, Chișinău: ULIM, 2012; Simpozionul Internațional EuroAliment, Galați:UGAL, 2013 și 2015; Conferința Internațională a Științelor Aplicate, Bacău (2014 – 2016); Colocviul Franco-Român de Chimie Aplicată, ediția a VII-a, Montpellier, 2014; Conferința Științifică Internațională a Doctoranzilor „Tendințe contemporane ale dezvoltării științei: viziuni ale tinerilor cercetători”, Chișinău: UnASM, 2015.

Lucrări științifice și științifico-metodice publicate: 27, dintre care articole – 15 (4 monoautor), teze ale comunicărilor științifice – 8 (2 monoautor), materiale didactice – 2, un brevet de invenție de scurtă durată și o cerere la brevet de invenție.

Premii: Bursa de excelență a Guvernului pentru doctoranzi pe anul 2015 (H.G. nr. 1011 din 10.12.2014), diplome de merit pentru participarea în cadrul conferințelor internaționale din Bacău, Galați, Montpellier, etc.

Cunoașterea limbilor:

Limba maternă – română,

Limbi străine: rusă – B2, franceză – C1, engleză – B1.

Date de contact:

Ecaterina COVACI

str. Studenților 9/9, birou 5-107 și 117, MD 2045, Chișinău.

tel. +373 (22) 323-049 și e-mail: covaci_ecaterina@yahoo.com.