ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI NAȚIONALE
UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI” DIN BACĂU
Calea Mărășești, Nr. 157, Bacău 600115
Tel. +40-234-542411, tel./fax+40-234-545753
www.ub.ro; e-mail: rector@ub.ro

REZUMAT
TEZĂ DE DOCTORAT

STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND UTILIZAREA MATERIALELOR NECONVENȚIONALE PENTRU ÎNDEPĂRTAREA UNOR SUBSTANȚE POLUANTE DIN VIN

COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:

Prof. univ. dr. ing. hab. NISTOR Ileana-Denisa

Doctorand:

Ing. ec. HORTOLOMEU (Luncanu) Andreea

Bacău

2024

Cuprins

MULȚUMIRI 7
ADNOTARE 8
PARTEA I. STUDIU BIBLIOGRAFIC. MATERIALE ȘI METODE 14
Capitolul 1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND UTILIZAREA BENTONITELOR ÎN ENOLOGIE 14
1.1. Tehnologia vinurilor – Enologia 14
1.2. Importanța alimentară a produselor vitivinicole 14
1.3. Structura viticulturii în România 15
1.4. Determinarea parametrilor fizico-chimici utilizați în vinificație 19
1.5. Materiale utilizate în procesele de stabilitate a produselor vitivinicole 23
1.6. Concluzii 27
Capitolul 2. TEHNOLOGII GENERALE DE OBȚINERE A VINULUI DIN STRUGURI ALBI / ROȘII 28
2.1. Tehnologia de obținere a vinurilor albe 28
2.2. Tehnologia de obținere a vinurilor roșii 30
2.3. Compoziția biochimică a mustului și a vinului 31
2.4. Procesul enzimatic al vinului 35
2.5. Prevenirea oxidării mustului tehnologic 36
2.5.1. Sulfitarea mustului tehnologic 37
2.5.2. Limpezirea produselor vitivinicole 37
2.6. Tipurile de drojdii utilizate în vinificație 38
2.7. Fermentația alcoolică 39
2.8. Fermentația malolactică 39
2.9. Concluzii 40
Capitolul 3. PREZENȚA CONTAMINANȚILOR, A POLUANȚILOR ȘI A ALTOR COMPUȘI INDEZIRABILI ÎN VINIFICAȚIE 42
3.1. Prezența contaminanților și a altor substanțe chimice în vinificație 42
3.1.1. Tipuri de contaminanți 43
3.2. Prezența diferiților poluanți în vinificație 44
3.2.1. Micotoxine 44
3.2.2. Ftalați 50
3.3. Cauzele posibile transformărilor vinului ce determină apariția anumitor defecte 53
3.3.1. Defecte de natură fizico-chimică în vinificație 54

3.3.2. Defecte de natură biochimică *57*
3.3.3. Alte posibile defecte ce pot fi prezente în vinificație *59*
3.4. Limpezirea și stabilitatea proteică în vinificație 60
3.4.1. Sisteme disperse în vin *60*
3.4.2. Proprietăți de adsorbție *62*
3.4.3. Stabilitatea sistemelor disperse în vinificație *62*
3.4.4. Procesul de coagulare-floculare a coloizilor din vin *63*
3.4.5. Mecanismul procesului de coagulare *65*
3.5. Concluzii 68
PARTEA A II A. CONTRIBUȚII PROPRII. REZULTATE ȘI DISCUȚII 71
Capitolul 4. MATERIALE MICROPOROASE NATURALE UTILIZATE ÎN TRATAREA VINURILOR 71
4.1. Argile naturale bentonitice 71
4.1.1. Structura argilelor bentonitice *71*
4.1.2. Clasificarea argilelor bentonitice *73*
4.2. Bentonite naturale utilizate la nivel industrial 74
4.3. Proprietățile mineralogice ale bentonitelor 75
4.4. Caracteristicile bentonitelor 76
4.4.1. Caracteristicile particulelor *76*
4.4.2. Porozitatea și dimensiunea porilor *76*
4.4.3. Suprafața specifică *77*
4.4.4. Tortuozitatea *77*
4.4.5. Selectivitatea după formă *78*
4.4.6. Capacitatea de adsorbție *78*
4.4.7. Capacitatea de schimb ionic *78*
4.4.8. Aciditatea și bazicitatea de suprafață *79*
4.4.9. Gradul de gonflare *80*
4.5. Concluzii 81
CAPITOLUL 5. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR ARGILOASE 82
5.1. Pregătirea materialelor utilizate în reținerea unor poluanți din vinuri 82
5.1.1. Caracterizarea fizică şi tehnologică a argilei bentonitice *82*
5.1.2. Metode de modificare a structurii materialelor poroase *83*

5.2. Caracterizarea materialelor utilizate în reținerea unor contaminanți și poluanți din vinificație 90

5.2.1. Determinarea izotermelor de adsorbție-desorbție, a suprafeței specifice și volumului porilor 90

5.2.2. Determinarea acidității sau bazicității de suprafață 94

5.2.3. Microscopie cu scanare de electroni (Scanning electron microscopy – SEM) 94

5.2.4. Spectroscopia prin analiza cu raze X cu dispersie energetică (EDX) 95

5.2.5. Difracția cu raze X (DRX) 95

5.2.6. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR) 96

5.2.7. Determinări spectrofotometrice (UV-Vis) 97

5.3. Prepararea materialelor argiloase 98

5.3.1. Metoda experimentală de preparare a argilelor modificate chimic 99

5.3.2. Caracterizarea materialelor modificate chimic 104

5.4. Concluzii 121

Capitolul 6. CONTRIBUȚII PRIVIND EFICACITATEA UTILIZĂRII MATERIALELOR ARGILOASE PENTRU ÎNDEPĂRTAREA UNOR POLUANȚI DIN VIN 123

6.1. Caracterizarea vinurilor selecționate 123

6.1.1. Aparatura și metodele utilizate pentru determinarea principalilor parametri ai vinurilor selecționate 123

6.1.2. Rezultate obținute privind determinările celor mai importanți parametri ai vinurilor selecționate 128

6.2. Studiul reținerii poluanților de tip ftalați, de tip DBP și DEHP 130

6.2.1. Caracterizarea și "toxicitatea" poluanților ftalați de tip „model" 130

6.2.2. Prepararea soluțiilor sintetice de poluanți „model" 131

6.2.3. Reținerea DBP și DEHP din vinul alb Aligoté tratat cu absorbanții NBt, NBtH20, NBtH30 și NBtH40 131

6.2.4. Reținerea DBP și DEHP din vinul alb Aligoté tratat cu absorbanții de tip MtB, MtM și MtPILC 133

6.3. Studiul reținerii compușilor proteici și polifenolici responsabili de instabilitatea vinului pe argile modificate chimic 134

6.3.1. Gradul de instabilitate proteică a celor 6 soiuri de vin alb selecționat, cu scopul determinării celui mai instabil vin 135

6.3.2. Studiul contaminării celui mai instabil vin determinat (Aligoté) cu poluanții de tip DBP și DEHP și testarea reținerii acestor poluanți pe absorbanții: NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$ 144

6.3.3. Studiul contaminării celui mai instabil vin determinat (Aligoté) cu poluanții de tip DBP și DEHP și testarea reținerii acestor poluanți pe absorbanții: MtB, MtM, MtPILC.152

6.3.4. Gradul de reținere al compușilor proteici în exces din vinul alb Sauvignon Blanc pe absorbanții: BtB, Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3.....155

6.3.5. Compararea argilei autohtone BtB cu cele de origine asiatică și americană (BtC și BtN) 166

6.3.6. Gradul de reținere al compușilor proteici și cei polifenolici în exces din vinurile locale pe absorbanții: MtB, MtPILC, k10B, AHK10, K10β-CD 171

6.4. Concluzii 179

Capitolul 7. CONCLUZII GENERALE 180

BIBLIOGRAFIE.....188

LISTĂ CU FIGURI 211

LISTĂ CU TABELE.....215

ABREVIERI.....217

ANEXE.....221

STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND UTILIZAREA MATERIALELOR NECONVENȚIONALE PENTRU ÎNDEPĂRTAREA UNOR SUBSTANȚE CONTAMINANTE DIN VIN

Introducere

1. Importanța și obiectivele propuse în studierea subiectului

În această teză de doctorat sunt prezentate metode de îmbunătățire și utilizare a unor materiale neconvenționale, capabile să rețină diferiți poluanți, contaminanți și alți compuși indezirabili prezenți în mediu.

Printre compușii nedoriți care pot fi captați cu ajutorul materialelor poroase pe bază de argilă cationică din diverse medii complexe pot fi: polimeri organici, diferite elemente organice și anorganice, microorganisme. Toate aceste pot fi regăsite într-o matrice complexă precum vinul. Compoziția vinului este alcătuită dintr-o mare diversitate de sisteme disperse, cu o stabilitate limitată în timp [1]. În prezent, se acordă o atenție mărită pentru păstrarea calității vinului pe durata depozitării acestuia. Pentru aceasta, în ultimele decenii, vinificatorii au recurs la utilizarea de noi materiale absorbante și tehnici de lucru, respectiv combinații ale acestora, în vederea îmbunătățirii stabilității vinului.

Prezenta teză de doctorat abordează subiecte cu privire la reținerea poluanților, contaminanților și a altor compuși nedoriți care pot fi prezenți în mediu, respectiv în vinificație.

Motivația alegerii subiectului. Unul dintre motivele alegerii temei prezentei teze de doctorat este importanța pe care o prezintă păstrarea unui mediu curat și, implicit obținerea unui produs finit sănătos și stabil. Al doilea argument care a motivat alegerea temei, este legat de posibilitatea utilizării argilelor în vederea eliminării poluanților și a altor compuși organici care pot afecta sănătatea consumatorului. În același timp, din dorința de a utiliza materiale cât mai prietenoase cu mediul și cu un impact economic, s-a ales pentru diverse cercetări experimentale materiale argiloase autohtone care au fost modificate chimic prin diferite procedee specifice.

Tematica lucrării de doctorat este în concordanță cu preocuparea continuă de a păstra un mediu curat și de a facilita anumite procese tehnologice din diverse industrii, precum cea a vinificației. Din acest motiv, s-a urmărit realizarea de noi materiale pe bază de argilă autohtonă cationică, având multiple roluri, precum cel de: adsorbant, antiseptic, inhibitor de microorganisme patogene, de eliminare a diferiților contaminanți și poluanți.

Compușii țintă analizați sunt contaminații și poluanții de tip esteri ai acidului ftalic (dibutil și di(2-etilhexil ftalat)); pe lângă aceștia, au fost analizați compuși complecși responsabili de instabilitatea și degradarea organoleptică a vinului, ce conduce la diverse defecte precum: casarea proteică și cea oxidazică.

Scopul tezei de doctorat constă în prepararea unor adsorbanți pe bază de argilă autohtonă, modificată cu diferite elemente chimice. În același timp, cu scopul obținerii unui produs finit stabil, s-a urmărit testarea capacității de eliminare a contaminanților, poluanților, a complecșilor organici prezenți în vin. Un alt aspect urmărit în cadrul acestei teze de doctorat este acela de a prepara un material, care pe lângă caracteristicile sale adsorbante, să aibă și rol decontaminat, prin eliminarea de poluanți patogeni (de exemplu: ftalați, micotoxine, bisfenoli etc.), inhibitor de agenți patogeni (de exemplu: *Brettanomyces, Dekkera*).

În acest context, **obiectivele propuse au fost**:

- dobândirea de noi cunoștințe în domeniul materialelor microporoase pe bază de argilă, cu proprietăți adsorbante și aplicabilitate în diverse industrii;
- realizarea structurilor argiloase de nanomateriale modificate chimic, cu suprafețe specifice mari, capabile să rețină diferiți contaminați, poluanți și alți compuși complecși din vinificație și să inhibe posibili agenți patogeni prezenți în compoziția vinului;
- caracterizarea tuturor materialelor preparate;
- testarea materialelor în procesele de reținere a poluanților și a unor compuși complecși din vin responsabili de instabilitatea acestuia;
- cercetări privind reținerea de poluanți și contaminanți din vin, folosind procese de adsorbție;
- stabilirea parametrilor optimi, determinați la nivel de laborator, pentru metoda de adsorbție propusă;
- diseminarea informațiilor și a rezultatelor cercetării proprii în vederea punerii în valoare a potențialului nostru de cercetare.

Noutatea și originalitatea lucrării constă în faptul că s-au preparat și caracterizat adsorbanți pe bază de argilă cationică autohtonă. Acest material poros a constituit un suport care a fost modificat chimic cu diferite elemente chimice organice – anorganice. Cu ajutorul acestui tip de material s-au realizat adsorbanți capabili să elimine posibilii contaminanți și poluanți prezenți în diferite etape ale vinificației și să rețină mai mulți compuși complecși din vin (cei responsabili de apariția diferitelor defecte și accidente în vin).

Rezultatele principale obținute s-au manifestat în sfera unei abordări aplicative a utilizării unor materiale pe bază de argile în procese de absorbție a unor poluanți, contaminanți și a altor compuși nedoriți din vinificație.

2. Componența tezei de doctorat

Teza de doctorat este structurată în două părți: *Partea I* și *Partea a II-a,* fiecare fiind constituită din trei capitole. Aceasta are concluzii după fiecare capitol, dar are și un capitol separat de *Concluzii generale*. Rezultatele obținute sunt publicate în 3 articole ISI, 1 articol BDI și peste 20 de participări la conferințe naționale și internaționale.

Partea I prezintă un studiu bibliografic din literatura de specialitate, care se referă la direcțiile actuale de cercetare pe plan internațional și la stadiul actual al cercetărilor în domeniul utilizării materialelor poroase pe bază de argilă în diverse industrii, respectiv în vinificație.

Partea a II-a prezintă cercetări experimentale proprii, privind obținerea materialelor microporoase pe bază de argilă, obținerea absorbanților prin adaosuri cu aplicații în reținerea unor poluanți, contaminați și a altor compuși nedoriți din vin.

3. Prezentarea conținutului tezei de doctorat

Teza de doctorat este structurată pe 7 capitole. ***Partea I*** cuprinde primele trei capitole.

În *Capitolul 1*, **Stadiul actual al cercetărilor privind utilizarea bentonitelor în enologie**, sunt prezentate: importanța alimentară a produselor vitivinicole, structura viticulturii în țara noastră, respectiv modul de utilizare a bentonitelor în vinificație. Tot în cadrul acestui capitol sunt prezentate și descrise, conform literaturii de specialitate (Organizația Internațională a Mustului și Vinului - OIV), principalii indicatori fizico-chimici ai produselor finite din industria vitivinicolă, precum: determinarea acidității totale, a acidități volatile și a celei reale, determinarea conținutului de anhidridă sulfuroasă, densitatea vinului, extractul sec total, conținutul de zaharuri reducătoare, conductivitatea etc.

În *Capitolul 2*, **Tehnologii generale de obținere a vinului din struguri albi / roșii**, sunt prezentate tehnologiile generale de obținere pentru vinul alb și roșu, urmat de o descriere amplă a compoziției biochimice a mustului și a vinului. În același capitol sunt prezentate metodele clasice de prevenire a instabilității mustului, cum ar fi: sulfitarea și limpezirea mustului, efectuarea corecțiilor de zahăr și de tanin, ș.a.

În *Capitolul 3*, **Prezența contaminanților, poluanților și a altor compuși indezirabili în vinificație** sunt prezentate principalele cauze ale alterării produselor vitivinicole. În acest capitol sunt prezentați și posibilii contaminați care pot exista în timpul procesului de vinificație. În același timp este prezentată o centralizare a ultimelor studii din literatura de specialitate cu privire la detectarea acestora (în diferite etape ale proceselor tehnologice).

Partea a doua a tezei de doctorat, care este formată din capitolele 4, 5 și 6, prezintă contribuțiile personale privind prepararea și utilizarea diferitelor materiale neconvenționale pe bază de argilă, în vederea captării diferiților poluanți și a altor compuși-țintă. În această parte a tezei s-au preparat prin modificarea chimică cu diferite elemente organice și anorganice, **21 de materiale pe bază de argilă**. Datorită caracteristicilor superioare determinate pe baza analizelor de caracterizare DRX, BET au fost selectați **13 absorbanți** pentru continuarea cercetărilor experimentale.

În *Capitolul 4*, **Materiale microporoase naturale utilizate în tratarea vinurilor**, sunt prezentate noțiunile tehnice cu privire la argilele naturale bentonitice. Tot în acest capitol sunt prezentate diferite proprietăți și aspecte referitoare la structura acesteia. Aceste materiale sunt utilizate ca materii prime la obținerea de adsorbanți, fiind prezentate o serie de proprietăți ale acestora, precum: cele mineralogice, de porozitate, tortuozitate, suprafața specifică, capacitatea de schimb ionic, de gonflare și de adsorbție. Datorită acestor caracteristici, aceste tipuri de materiale pot fi îmbunătățite prin diferite procese chimice, precum: schimb ionic, impregnare, intercalare și stâlpuire cu diferite elemente organice și / sau anorganice.

În *Capitolul 5*, **Prepararea și caracterizarea materialelor argiloase**, sunt prezentate difeirite protocoale de lucru cu privire la modalitățile de modificare chimică a materialelor poroase pe bază de argilă. Scopul modificării structurii materiei prime este acela de a îmbunătăți anumite caracteristici a materialului poros rezultat.

În cea de-a doua parte a acestui capitol sunt prezentate:

- metodele experimentale folosite în vederea sintetizării argilelor modificate chimic, care au fost utilizate ca adsorbanți în vinificație și ca material suport în prepararea adsorbanților;
- metodele de preparare a soluțiilor sintetice de poluanți utilizate în experimente;
- prezentarea gradului de toxicitate a poluanților țintă.

Materiile prime și elementele folosite în prepararea absorbanților și în protocoalele experimentale sunt prezentate în **Tabelul 1.**

Tabel 1. Materii prime și reactivii utilizați în prepararea absorbanților și testarea acestora

Proveninețâ/ firmă	**Denumire reactiv**	**Notație**	**Formula chimică**	**Masa moleculară (g/mol)**
Valea Chioarului	Bentonită	NBt	-	-
American Elements, Los Angeles, CA	Bentonită americană	BtN	-	-
Environmental Protection Technology Co., Ltd, China	Bentonită asiatică	BtC	-	-
Alfa Aesar	Montmorillonit	Mt	-	-
	Tetraclorură de zirconiu (puritate 99,5%)	-	$ZrCl_4$	233,03
Sigma Aldrich	Montmorillonit K10	$K_{10}B$	-	-
	Azotat de argint (puritate 99%)	-	$AgNO_3$	169,87
	Clorură de cupru (puritate 99%)	-	$CuCl_2$	135,45
	Clorură de zinc (puritate 98%)	-	$ZnCl_2$	136,30
	Di-butil ftalat (puritate 99,8 %)	DBP	$C_{16}H_{22}O_4$	278,35
	Di(2-etilhexil)ftalat (puritate 99,7 %)	DEHP	$C_{24}H_{38}O_4$	390,57
	Alcool etilic (puritate 70%)	EtOH	C_2H_6O	46,07
	Acetonă	-	C_3H_6O	58,08
	Izooctan	-	C_8H_{18}	114,23
	Soluție standard de ftalat mix	EPA 506	-	-
	Clorură de sodiu (puritate 99,9%)	-	NaCl	58,44
	Polivinilpolipirolidonă	PVPP	$(C_6H_9NO)_n$	
	Peroxid de hidrogen	-	H_2O_2	34,015
	β-ciclodextrină, pudră (puritate >97%)	β-CD	-	-
Chemical Company	Hidroxid de sodiu (puritate 98%)	-	NaOH	40,00
Polyol, Toledo, SUA	Dendrimeri Boltorn de generație H20 (puritate >95%)	H20	16 grupări hidroxil	2100
	Dendrimeri Boltorn de generație H30 (puritate >95%)	H30	32 grupări hidroxil	3607
	Dendrimeri Boltorn de generație H40 (puritate >95%)	H40	64 grupări hidroxil	7323
Chem-Lab	Cloroform (puritate >99%)	-	$CHCl_3$	119,38
Dal Cin Grup, Top TAN SB, Italia	Tanin, pudră (puritate >95%)	-	-	-

Modificările chimice ale proprietăților materialelor microporoase pe bază de argilă bentonitică (folosind diferite procedee bazate pe proprietățile chimice ale acestora), conduc la obținerea de adsorbanți cu proprietăți de adsorbţie îmbunătățite.

În *Capitolul 6*, **Contribuții privind eficacitatea utilizării materialelor argiloase pentru îndepărtarea unor poluanți din vin**, sunt prezentate aspecte privind:

- caracterizarea diferitelor tipuri de vin, prin analiza diferiților parametri fizico-chimici;
- testarea și tratarea vinurilor cu diferite materiale adsorbante preparate pe bază de argilă cationică;
- studierea poluanților de tip ftalați din vinuri albe, după tratări riguroase cu adsorbanți argiloși stâlpuiți (cu diferiți agenți de intercalare) și alții modificați cu compuși chimici organici (de tip dendrimeri Boltorn).
- studierea diferitelor soiuri de vin alb și roșu, în urma tratării lor cu materiale adsorbante hibride, prin determinarea conținutului de compuși polifenolici și a complexului proteic responsabil de instabilitate (cu formare de casări proteice și oxidazice).

Capitolul 7, **Concluzii generale**, cuprinde principalele rezultate obținute în urma cercetării, contribuțiile proprii privind studiile de absorbție, de reținere și de decontaminare a poluanților și a diferiților compuși complecși din vin responsabili de apariția diferitelor defecte în vinificație.

PARTEA I. STUDIU BIBLIOGRAFIC. MATERIALE ȘI METODE

În prima parte a prezentei teze de doctorat este prezentat stadiul actual al diverselor cercetări cu privire la eficacitatea anumitor materiale absorbante pe bază de montmorillonit în vederea captării diferiților poluanți, contaminanți, a altor compuși complecși, respectiv a altor elemente nedorite din diverse industrii.

Este preferată utilizarea de materiale pe bază de argilă cationică în diverse procese de absorbție deoarece acestea sunt prietenoase cu mediul, sunt disponibile în natură, prezintă bune proprietăți de absorbție și hidratare.

Dintre toate industriile cunoscute la nivel global, s-a ales spre studiu și testare industria vitivinicolă, deoarece aici există numeroși compuși care nu sunt doriți în produsele finite și nici în etapele tehnologice de producție. De asemenea, aceste materiale pot fi utilizate în tratarea apelor reziduale ce pot rezulta din timpul diverselor etape tehnologice ale vinificației, și din alte industrii.

Se cunoaște din literatura de specialitate că mustul, respectiv vinul sunt alcătuite dintr-o matrice complexă cu o mare varietate de elemente chimice organice și anorganice. Datorită compoziției sale variate, vinul este supus continuu diverselor transformări biochimice.

De aceea este necesară respectarea anumitor standarde internaționale, precum: condițiile de păstrare și depozitare a vinului, densitate, aciditate (reală, totală, volatilă), conținutul de alcool, de zahăr, de extract sec total, de anhidridă sulfuroasă etc..

Nerespectarea parametrilor și condițiilor de igienă specifice vinificației, pot duce la denaturarea produsului finit, prin apariția de diverse boli, defecte, accidente, respectiv prezența anumitor poluanți.

Posibilele defecte prezente frecvent în vinificație sunt casările proteice și cele oxidazice. Alte defecte ce pot interveni în compoziția vinului sunt următoarele: precipitările ferice sau cuprice, casările hidrolazice, respectiv defectele organoleptice.

Dintre poluanții ce pot fi prezenți în vinificație, respectiv în alte industrii care pot afecta mediul înconjurător și implicit sănătatea consumatorului, sunt:

- diferiți esterii ai acidului ftalic care pot fi prezenți în diverse mase plastice, rășini, în materiale de îmbuteliere și depozitare a produsului finit etc. [2];
- diverse micotoxine ce se regăsesc în anumite zone de depozitare în condiții necorespunzătoare sau în mediul înconjurător, apariția lor fiind favorizată de un anumit climat (secetos, ploi excesive etc.) [3, 4];
- anumite metale grele (precum: crom, cadmiu, cupru, zinc, fier) care pot fi prezente în vinificație sub diverse forme (ioni liberi sau complecși) cu acizi organici, sau ca specii cu molecule mari de proteine și polifenoli) [5];
- din apele reziduale ale vinificației: excesul de etanol, de zaharuri, diferite procedee de curățare a apei reziduale (de exemplu: spălarea cu alcalii pentru îndepărtarea bitartratului de potasiu) [6];
- pesticide, contaminanți (piren, captan, oxadiazon, bisfenol A, buprofezin etc.) [7].

Conform datelor experimentale efectuate de diferiți cercetători în ultimii ani cu privire la modalități de captare a poluanților de tip micotoxine (**Tabelul 2**), se observă că materialele pe bază de argile cationice prezintă cel mai ridicat randament de absorbție.

Tabel 2. Absorbția micotoxinelor din diverse industrii prin utilizarea materialelor argiloase pe bază de montmorillonit

Nr. crt.	Absorbant	Poluantul și concentrația acestuia (µg/mL)	pH	Capacitatea de adsorbție (µg/g)	Eficiența adsorbției (%)	Condiții experimentale	Observații	Ref.
1	Mt brut (2 mg/mL)	Aflatoxina B1 (AF_{B1})/20,00	-	10000	99,0	AF_{B1} disolvat în etanol + apă (9:1), CEC = 130 meq /100 g, timp de 1 h, la 25 °C.	Mt brut prezintă o afinitate ridicată pentru absorbția AF_{B1}, datorită capacității mare de schimb ionic și a suprafeței specifice mari.	[8]
2	Mt brut (0,5 mg/mL) și Cu-Mont	Aflatoxina B1/ 4,00	3,0 7,0 9,0	8000,0 392,0 384,0	93,0 – 96,0	Cu-Mont = 2 g amestecat cu sulfat de cupru în soluție de 0,02 M, pH 5, agitare = 6 h, 60 °C.	Absorbția AF_{B1} de Mont și Cu-Mont a fost de 93%, la cantități diferite de absorbant și la diferite valori ale pH-ului. Absorbantul Cu-Mont a prezentat cea mai mare eficiență.	[9]
3	Mt brut (10 mg/mL)	Aflatoxina B1/ 4,00	2,0	400,0	100,0	Soluții tampon la pH 2, 5 și 7, S-a folosit absorbantul Mt de concentrație 0,0 2%, timpul de lucru pentru Mt+ $AF_{B1=}$ 1 h, la temperatura de 37 °C.	Datorită condițiilor acide puternice, o parte din AF_{B1} a fost convertită în AF_{B2}. Deși AF_{B2} nu a fost total absorbit, AF_{B2} nu a mai fost detectabil și a condus la calculul unei adsorbții de 100 % AF_{Bl}. S-a observat că reacția AF_{B1} la AF_{B2} depinde de pH și timp.	[10]
4	Bentonită A și Bentonită B (50 mg/mL)	Aflatoxina B1, Ocratoxina A (OTA), Zearalenona (ZEA)	3,0	0,8	100,0	AF_{B1} = 0,05 ppm, OTA = 0,25 ppm, ZEA = 5ppm. Cele 3 micotoxine au fost introduse în eprubete de Bentonită, agitate, introduse în baie de apă 2 h la 40 °C, centrifugate 10 min.	Bentonitele au prezentat o capacitate mare de adsorbție pentru AF_{B1} și mai mică pentru OTA și ZEA, o posibilă explicație fiind dată de greutatea lor moleculară.	[11]
5	Bentonităt, Zl, Dt (1 mg/mL)	Aflatoxina B1, Ocratoxina A, Zearalenona, Deoxinivalenol (DON)/0,20	3,0 6,9	193,8	97,0 AFL + Bt, 95,0 AFL + Zl; 67,0 OTA + Dt; 50,0 DON + Bt, 50,0 DON + Zl; 37,0 ZEA + Bt;	AFL= 0,2 µg/mL, ZEA = 0,8 µg/mL, OTA și DON = 2 µg/mL cu fosfat dipotasic 0,1 M; Probele de micotoxine + absorbanți au fost acoperite, apoi incubate timp 1 h, la 185 rpm, 25 °C, filtrare.	Din cei 3 adsorbanți, cele mai bune rezultate au fost pentru Bt și Zl, peste 95 %. Petru AFL și 50 % pentru DON. Absorbantul Dt a prezentat cea mai mică absorbție datorită conținutului mare de SiO_2 în material (de 78 %).	[12]
6	Mt brut + CMN (1 mg/mL)	Zearalenona/5,0 0	1,0 - 10,0	600,0	12,0	Temperatura de lucru= 20 - 60 °C, timp de contact = 15 - 90 min, concentrația inițială = 1 - 10 µg /mL, Mt + CMN în 20 mL soluție fosfat (pH 5,6).	Mt+CMN prezintă multe avantaje asupra absorbției ZEA: capacitate de adsorbție mare a micotoxnei (5,07 mg/g) comparativ cu Mt brut (0,19 mg/g).	[13]
7	Mt stâlpuit (Cu^{2+}-Mt) (0,5 mg/mL)	Aflatoxina B1/4,00	3,0	7840,0	98,9	2 g Mt + 100 mL soluție sulfat de cupru 0,02M, pH = 5, agitare 6 h, 60 °C, centrifugare la 700 rpm, timp 10 min, spălată cu apă distilată, uscare la 80 °C.	Absorbția AF_{B1} cu Cu-Mont a fost de peste 93 %, la valori variate ale pH-ului.	[9]
8	Mt stâlpuit (Zn^{2+}-Mt) (0,5 mg/mL)	Aflatoxina B1/4,00	7,0	7760,0	97,0	2 g Mt + cu 100 mL soluție sulfat de zinc 0,014 M, agitare timp 6 h la 60 °C, centrifugare la 700 rpm timp de 10 min, spălat cu apă distilată, uscare la 80 °C.	Absorbția AF_{B1} de către Zn-Mont, la diferite cantități diferite de absorbant și la valori ale pH-ului de 3 și 7, cu un randament minm de 90 %.	[14]

Tabel 3. Absorbția ftalaților din diverse industrii prin utilizarea materialelor argiloase pe bază de montmorillonit

Nr. crt.	Absorbant	Poluantul și concentrația acestuia	pH	Capacitatea de adsorbție (µg/g)	Eficiența adsorbției (%)	Condiții experimentale	Observații	Ref.
1	Mt brut	DEHP/ 2,5 – 50 mg/L	6,0	6,53	89,00	S-a diluat DEHP cu metanol 1000 mg/L Timp de contact – 2,5 h, dozaj Mt – 0,035 g/10mL temperatura - 25˚C, centrifugare la 1000 rpm, timp de 3 min., filtrare	Mt a favorizat adsorbția la suprafață cu aranjamente monostrat ale moleculelor DEHP, însă la anumite valori de pH.	[15]
2	PANI - Mt	DEHP/ 2,5 – 50 mg/L	6,0	14,2	100,00	Timp de contact – 2,5 h, dozaj Mt – 0,035 g/10mL temperatura - 25˚C	PANI/Mt a fost independent de pH, concentrație, salinitate și duritate. PANI/MMT s-a format prin exfoliere, făcându-l bogat în mediu aromatic care a favorizat mecanismul de despărțire în timpul adsorbției DEHP.	[15]
3	CTAB-Bt	DEHP/ 20 mg/kg	-	25,51	27,56	Concentrație absorbant 2 g, Timp de contact – 40 min., dozaj absorbant – 0,035 g/10mL temperatura - 75˚C	Suprafața specifică și volumul porilor absorbantului CTAB au fost reduse, în timp ce diametrul porilor și distanța dintre straturi au devenit mai mari. Acest fenomen se poate datora încărcării grupelor funcționale în argilă.	[16]
4	AvO	DMP/ 4-18 mg/L	7,0	$274{,}4 \cdot 10^3$	60,00	Temperatura: 25 ˚C, timp de contact: 24h Concentrație inițială: 4-18 mg/L	Pentru a elimina DMP din soluția apoasă, s-au utilizat VtO, prezentând absorbabilitate de aproximativ 60% după cinci cicluri.	[17, 18]
5	Fe-Mt stâlpuit	DEP/ 20 µg/mL	3,5 – 8,5	-	87,00	Concentrație absorbant = 0,1 g, agitare timp 12 h în întuneric, apoi iradiere cu xenon la 500 W. Concentrație inițială: 20 mg/L	Absorbantul Fe-Mt/CA a prezentat o eficiență ridicată datorită structurii sale poroase, suprafeței mari.	[19, 20]
6	Na-Mt	DEP/ 20 µg/mL	3,5 – 8,5	-	57,00	Volum absorbant 0,04 g, agitare timp 12 h în întuneric, apoi iradiere cu lămpi de xenon la 500 W, la intervale de timp de 0-24 h, apoi 1 mL soluţie ftalat cu absorbant + 0,5 mL metanol, amestec timp 2 h, la 170 rpm, filtrare.	Acest absorbant poate degrada în mod eficient poluanții organici de tip ftalați sub iradierea cu lumina soarelui, deși unii factori de mediu influențează acest proces, cum ar fi pH-ul soluției pH-ul soluției și concentrația oxigenului dizolvat.	[20]
7	NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$	DBP, DEHP/ 3,18 mg/L și 0,58 mg/L	3,2 – 3,6	-	95 % DEHP 50 % DBP	Volum absorbant de concentrație 5%: 50 – 500 µL/10 mL vin, Adaos de ftalați și de absorbanți la 20˚C în vin, agitare 5 min., 200 rpm, imersare la rece timp de 48 h, incălzire la 60 ˚C, timp de 60 min., apoi răcire la 19˚C.	Cele mai bune randamente pentru captarea DEHP au fost obținute prin folosirea absorbanților argiloși naturali care au fost modificați chimic cu soluții dendritice de generațiile H30 și H40. Pentru această a fost necesară utilizarea de peste 250 µL absorbant pentru 10 mL soluție de vin contaminat.	[21]

Unde: Mt - montmorillonit, Zl - zeolit, Dt - diatomit, DOMBAC - dioctadecilmetilbenzilamoniu, Mt brut + CMN - un nanocompozit de tip montmorillonit modificat cu bromură de cetiltrimetil amoniu, BN - bentonită naturală, BND - bentonită naturală din a doua sursă. PANI-Mt - montmorillonit modificat cu polianilină, DEHP - di-etilhexil ftalat, CTAB-Bt - argilă naturală impregnată cu chitosan, AvO - argilă modificată cu elemente organice, DEP - dietil ftalat, DBP - dibutil ftalat, DMP - dimetil ftalat.

Astfel că, în **Tabelul 2** sunt prezentate rezultatele diferitelor cercetări experimentale cu privire la îndepărtarea micotoxinelor de tip aflatoxina B1, zearalenona, ocratoxina A, deoxinivalenol. Acestea pot fi reținute cu ajutorul absorbanților de tip bentonită naturală, montmorillonit KSF. Un alt tip de absorbant este montmorillonitul brut modificat chimic prin procesul de stâlpuire și cu alte elemente chimice.

Pe baza centralizării acestor date, s-a constatat că pentru îndepărtarea completă a micotoxinei de tip aflatoxina B1 este necesară o soluție de absorbant pe bază de montomorillonit brut, respectiv modificat chimic prin stâlpuire, la valori ale pH-ului de 3 - 7. Pentru micotoxina de tip ocratoxina A, rezultate optime au fost înregistrate cu bentonită naturală, care au condus la reținerea completă. Pentru poluanții de tip deoxinivalenol, prin tratare cu bentonită și zeolit, diminuarea conținutului de poluant este de 50 %. În cazul micotoxinei de tip zearalenona, prin tratare cu bentonită naturală, randamentul este mai scăzut cu aproximativ 40 %.

În cazul reținerii poluanților din clasa esterilor ai acidului ftalic (**Tabel 3**) cu ajutorul absorbanților de tip montmorillonit, se observă că valoarea pH-ului joacă un rol important în procesele de absorbție. S-a constatat că pentru absorbția ftalaților cu greutate moleculară mai mică se poate utiliza ca absorbant un material pe bază de argilă, având în structura sa montmorillonit. Acest lucru indică faptul că este posibilă utilizarea de materiale absorbante eficiente, cu costuri reduse, nontoxice și care pot fi întâlnite în natură.

De asemenea, conform cercetărilor experimentale din ultimii ani, se observă că absorbanții pe bază de montmorillonit modificat cu diferiți compuși polimerici sau procedee chimice, pot duce la o absorbție totală a unor ftalați cu greutate moleculară mare.

În concluzie, cele mai bune rezultate pentru îndepărtarea completă a diferitelor tipuri de micotoxine și ftalați au fost înregistrate cu materiale adsorbante ce au în compoziția lor un conținut ridicat de montmorillonit, modificate cu diferite elemente organice-anorganice și / sau procese chimice.

PARTEA A II A. CONTRIBUȚII PROPRII. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Capitolul 4. MATERIALE MICROPOROASE NATURALE UTILIZATE ÎN TRATAREA VINURILOR

Argilele sunt folosite în diverse industrii datorită provenienței lor abundente în natură, costurilor reduse, proprietăților de adsorbție ridicate și de schimb ionic. Aceste proprietăți sunt responsabile de hidratarea și gonflarea materialului argilos [22]. Datorită caracteristicilor micro și macroscopice, argilele din clasa smectitelor joacă un rol important în reținerea compușilor de tip poluanți, contaminanți și a altor responsabili de degradarea vinului. Proprietățile fizice și chimice ale unei argile sunt legate de structura și compoziția acesteia.

Montmorillonitul conține două straturi de tetraedre, iar între ele un strat octaedric. Aceste straturi sunt legate prin intermediul unui strat de octaedre care prezintă vârfuri comune cu ale tetraedrelor. Aceste trei straturi constituie un pachet, cu formula Al_2 $[Si_2O_5]$ $(OH)_2$-+nH_2O [23].

Proprietățile specifice argilelor cationice (gonflare, absorbție etc.), se datorează structurii lamelare ale montmorillonitului. Acesta face parte din clasa silicaților, subgrupa smectitelor. Din aceste motiv, aceste tipuri de materiale sunt utilizate la nivel industrial în foarte multe domenii.

Printre caracteristicile materialelor poroase pe bază de argilă cationică pot fi enumerate:

- granulometria argilei;
- porozitatea și dimensiunea porilor;
- suprafața specifică;
- tortuozitatea bentonitelor prin descrierea geometrică a sistemului poros;
- selectivitatea după formă;
- capacitatea de adsorbție;
- capacitatea de schimb ionic;
- gradul de gonflare.

În țara noastră, argilele naturale sunt utilizate ca și materii prime pentru obținerea de materiale de construcții, ceramică, produse de cosmetică, de diagnostic, farmaceutică, alimentară. La nivel internațional însă se constată utilizarea argilelor în vaste domenii, argilele naturale fiind supuse unor modificări chimice, precum: schimb ionic, stâlpuire, impregnare, intercalare etc. Astfel rezultă materiale absorbante care pot fi utilizate cu succes în domenii precum: depoluarea mediului, industria alimentară, chimică etc. Aceasta demonstrează că materialele poroase pe bază de bentonită naturală autohtonă, care au în structura lor montmorillonit, reprezintă o reală sursă ce poate fi valorificată.

CAPITOLUL 5. PREPARAREA ȘI CARACTERIZAREA MATERIALELOR ARGILOASE

5.1.Pregătirea materialelor utilizate în reținerea unor poluanți din vinuri

5.1.1. Caracterizarea fizică şi tehnologică a argilei bentonitice

Mărimea şi distribuţia particulelor. Argilele, fiind un amestec mineral din punct de vedere chimic şi mineralogic, necesită purificare şi selectarea unei clase granulo-metrice. Prezentarea rezultatelor pe clase, presupune împărțirea eșantioanelor în funcţie de diametrul particulelor. Sistemul național de clasificare (sistemul Atterberg) a clasificat particulele în funcţie de diametrul lor (în mm), astfel [24]:
- la diametrul particulei de 2,0 - 0,2 mm rezultă nisip grosier;
- la diametrul particulei de 0,2 - 0,02 mm rezultă nisip fin;
- la diametrul particulei de 0,02 - 0,002 mm rezultă praf;
- la diametrul particulei de 0,002 - 0,0002 mm rezultă argilă grosieră;
- la diametrul particulei de sub 0,0002 mm rezultă argilă fină.

Datorită dimensiunii diversificate a materialelor argiloase, este necesară o analiză granulometrică pentru o mai bună determinare a proprietăților eșantionului. Pentru aceasta, se folosește o probă medie obținută din mai multe eșantioane. Cea mai simplă şi uzuală metodă de reprezentare este efectuarea unei histog, pe abscisă fiind diametrul particulei, iar pe ordonată, ponderea respectivă.

Pentru cercetarea procesului de schimb ionic, se folosește o probă medie de argilă uscata care a fost mărunțită și majorată. Prin mărunțire se realizează o granulometrie grosieră. Următorul pas este majorarea probei de argilă pentru o granulometrie de diametru mai mic. Particulele obținute sunt separate prin sitare în clase granulometrice, conform STAS 1913-5/85 [25]**.**

Tabel 5.1. Analiza granulometrică a probei de bentonită naturală după mărunțire

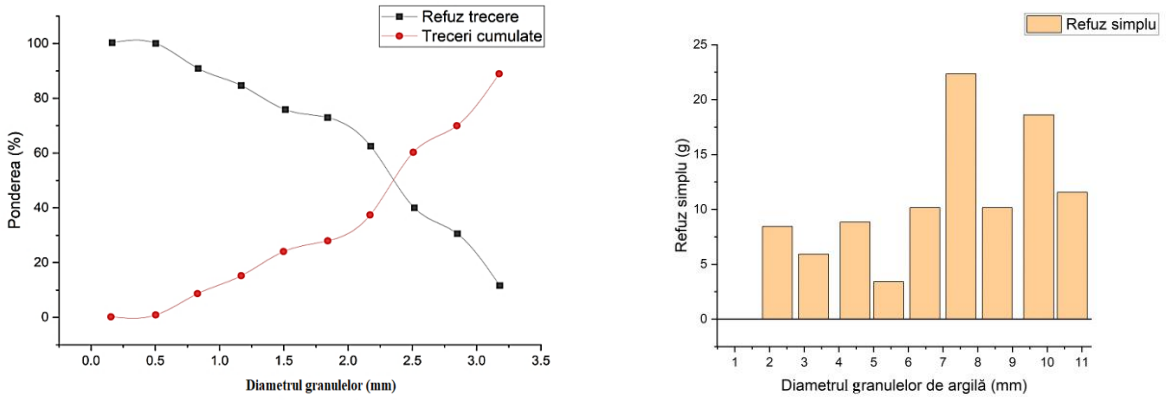
Nr. crt.	Diametrul ochiurilor sitei (mm)	Diametrul mediu al particulelor (mm)	Refuz simplu		Refuz cumulat (%)	Treceri cumulate (%)
			(g)	(%)		
1	3,3500	-	121,00	11,58	11,58	88,32
2	2,0000	2,675	202,00	18,63	30,26	69,20
3	1,6000	1,800	105,00	9,64	39,95	59,93
4	1,0000	1,300	242,10	2,35	62,35	37,57
5	0,4000	0,700	111,10	10,25	72,62	27,28
6	0,2000	0,300	35,20	3,25	75,92	24,01
7	0,0200	0,110	99,10	9,13	85,08	14,84
8	0,0020	0,011	64,40	5,95	91,07	8,83
9	0,0002	0,0010	93,00	8,57	99,68	0,28
10	0,0001	0,0015	3,20	0,28	100,00	0,00

Pentru sortarea granulometrică se aplică metoda clasică a cernerii (cantitatea de material trecut prin ochiurile sitei, cernutul şi cantitatea rămasă pe sită, refuzul).

Principiul măsurării se bazează pe trecerea pulberilor prin ochiurile unei site (cernere) sau pe separarea fracțiunilor de particule cuprinse între două site suprapuse în ordinea descrescătoare a mărimii ochiurilor (sortare).

Atunci când se lucrează cu un set de site, acestea se așază pe un vas colector, în ordinea descrescătoare a mărimii ochiurilor. Pulberea de argilă se pune pe sita superioară, iar după o vibrare mecanică timp de 20 min, se cântărește refuzul care rămâne pe fiecare sită.

Rezultatele colectate după efectuarea separării granulometrice prin sitare sunt prezentate în **Tabel 5.1**. Curbele de distribuție granulometrică sunt prezentate în **Fig. 5.1.a**, iar histograma de distribuție este redată în **Fig. 5.1.b**.



(a) (b)

Fig. 5.1. Curbe de distribuție granulometrică (a) și histograma de distribuție (b) pentru bentonita naturală autohtonă din Valea Chioarului

În literatura de specialitate [26-29] este indicată influența distribuției granulometrice asupra capacității de schimb ionic. S-a luat în considerare proba de bentonită, cu diametrul granulometric de 0,02 - 0,2 mm.

5.1.2. Metode de modificare a structurii materialelor poroase

În literatura de specialitate sunt prezentate diferite metode de modificare a structurii materialelor poroase, cu scopul îmbunătățirii anumitor proprietăți (modificarea suprafeței specifice, caracteristici de adsorbție) [30-34].

Printre metodele de modificare structurală cunoscute sunt: modificarea prin schimb ionic și stâlpuire argilelor.

5.1.2.2. Modificarea prin schimb ionic

În materialele poroase de tip argile bentonitice, cationii structurali pot fi substituiți de alți cationi de valențe diferite. Schimbul cationic depinde de diverși factori precum [35]:

- natura cationului schimbat;
- diametrul și valența sa;
- temperatura la care are loc procesul;

- posibile tratamente termice prealabile la care au fost supuse materialele argiloase;
- natura argilei și concentrația soluției de schimb cationic;
- durata de contact solid : lichid;
- valoarea pH-ului de schimb cationic etc.

Schimbul cu ioni de amoniu. Principiul metodei de lucru constă în substituția ionilor de origine minerală din structura argilelor (ioni de Na^+, Ca^{2+}, Mg^{3+}), care sunt, în general, elemente alcaline, respectiv alcalino-pământoase, cu ioni de amoniu (NH_4^+) proveniți dintr-o soluție bazică amoniacală de hidroxid de amoniu (NH_4OH) sau dintr-o soluție de sare de amoniu (clorură de amoniu, azotat de amoniu).

Eficiența procesului de schimb ionic este direct proporțională cu conținutului de ioni de NH_4^+ utilizați. Pentru obținerea unui procent cât mai mare de schimb ionic, se utilizează temperaturi moderate (80 - 90°C), exces de ioni (necesar de introdus în structura materialului argilos) și o agitare puternică. În matricea materialului argilos de tip montmorillonit (Mt), schimbul ionic poate fi parțial sau total, așa cum este prezentat în **Fig. 5.2.**:

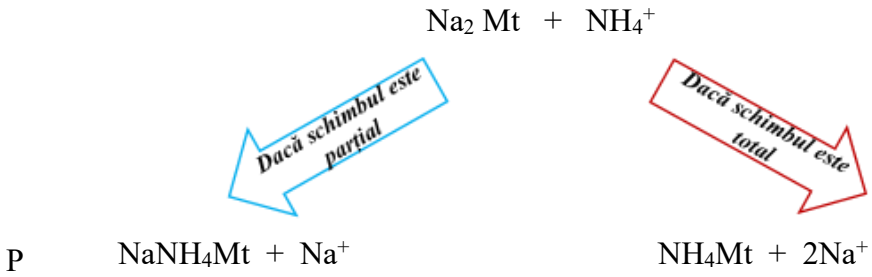


Fig. 5.2. Schimbul ionic prin ionii de NH_4^+ pentru materiale argiloase de tip montmorillonit

Pentru prepararea materialelor argiloase modificate chimic prin schimb ionic total, se utilizează ca materie primă argila bentonitică şi o sare a cationului ales pentru a fi adăugat în materialul poros.

Datorită cationilor de schimb pe care îi conțin (Na^+, K^+, Ca^{2+} etc.), mineralele argiloase bentonitice prezintă o capacitate de schimb cationic cu atât mai mare, cu cât capacitatea de gonflare este mai ridicată. Acest lucru se explică prin pătrunderea soluțiilor de electroliți prin interstițiile cristaline la cationii de schimb aflați în spațiile dintre pachetele de straturi ale rețelelor. Schimbul de ioni realizat între cationii hidratați ai soluției de electrolit, care pătrund în interstițiile cristaline, şi cationii de schimb din structura mineralului, depinde de volumul ionilor hidratați în raport cu spațiul dintre foițele cristaline ale mineralului argilos.

În rețeaua matricei de argilă bentonitică s-a urmărit introducerea de cationi suplimentari, în cantitatea maxim posibilă, prin procedeul de schimb ionic cu săruri ale cationilor necesari. În urma procesului de schimb ionic, rezultă probe de argilă bentonitică, modificate prin schimb ionic.

În literatura de specialitate s-a studiat introducerea prin procesul de schimb ionic în materialele poroase a diverșilor cationi. Pentru realizarea schimbului ionic s-au folosit săruri [36]. Procesul de modificare chimică a materialului argilos prin schimb ionic, implică anumite etape, astfel:

- realizarea schimbului ionic între argila bentonitică şi soluția cu care se realizează schimbul ionic; la finalul procesului rezultă montmorillonit schimbat cationic cu sodiu;
- îndepărtarea soluției de schimb, care s-a efectuat prin spălări repetate la cald, urmate de dializa argilei schimbate ionic cu apă distilată, până la reacția negativă a amoniului din sare;
- realizarea schimbului ionic între montmorillonit forma sodică şi cationi;
- tratarea termică a materialului argilos schimbat ionic, prin uscare timp de 2 h la temperatura de 105 ^{0}C, apoi aplicare de tratament termic până la temperatura de 500 ^{0}C, timp de 70 de min cu o viteză de 5 ^{0}C/min şi menținere la această temperatură timp de o oră.

Mecanismul procesului de schimb ionic. Una dintre proprietățile argilei bentonitice (montmorillonit) este cea de schimb ionic. Acest fenomen are loc atunci când mineralul vine în contact cu soluția de sare şi reține cationul acestuia cedând astfel soluției o cantitate echivalentă de cationi. Schimbul reciproc de ioni se desfășoară complet. El se produce până în momentul stabilirii unui echilibru. Acest moment este influențată de concentrația ionilor și temperatură.

Elementul structural al masei de reacție (fiind un proces de schimb ionic) este particula de argilă schimbătoare de ioni îmbătrânită în soluția cu ionul de schimb (**Fig. 5.3**.).

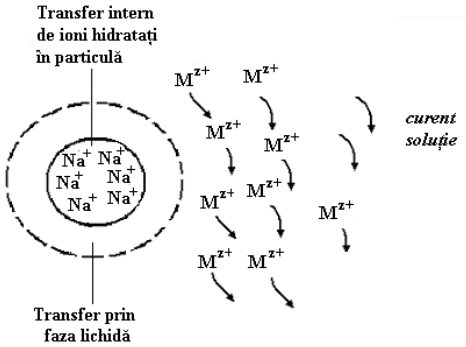


Fig. 5.3. Reprezentarea schematică pentru mecanismul schimbului ionic; elementul structural –particulă de schimbător (materialul argilos) îmbătrânită în soluție diluată care conține ioni de Na^+ [37]

În teoria cineticii, procesul de schimb ionic, microeterogenia granulei de schimbător nu se ia în considerare, deoarece acest lucru presupune cunoașterea geometriei complexe a microporilor, precum şi distribuția lor pe dimensiuni, date care nu sunt cunoscute momentan.

Faza lichidă, care participă în procesul de schimb ionic, este o soluție de concentrație cunoscută de sare a cationului de schimbat. Soluțiile sintetice, destinate studiului procesului de schimb a apelor cu argilă drept schimbător de ioni, sunt preparate din sarea cationului respectiv. Procesul de schimb ionic este eterogen (solid – lichid). Se desfășoară pe un cation acid îmbătrânit într-o soluție diluată de schimb şi poate fi descris de **ecuațiile 5.1 şi 5.2**:

$$[Mt^- Na^+ \cdot nH_2O + A^"]_S + [M^{z+} + A^- + H_2O]_l \rightarrow [Mt^- Na^+ \cdot nH_2O + A^"]_S + [(Mt^-)_z M^{z+} \cdot nH_2O + A^"]_{sl} + [Na^+ + M^{z+} + A^- + H_2O]_L \quad (\mathbf{5.1.})$$

$$zMt^- Na^+ \cdot nH_2O + M^{z+} = (Mt^-)_z M^{z+} + zNa^+ \quad (\mathbf{5.2.})$$

Unde: *Mt* este materialul argilos de tip montmorillonit, *M* este cationul poluant, iar *A* reprezintă anionul sării din care provine cationul.

Există posibilitatea realizării formelor protonate a montmorillonitului, prin două căi: calcinarea formei amoniu și spălarea cu soluții acide.

Forma protonată reprezintă o formă acidă, care manifestă o activitate mărită în schimbul ionic, respectiv în cataliza acidă. Schimbul ionic prin intermediul cationilor multivalenți este recomandat, deoarece produce la suprafața materialului argilos de tip montmorillonit o creștere a acidității și a câmpurilor electrostatice necesare deformării orbitalilor moleculari care intensifică adsorbția.

Schimbul cu cationi trivalenţi este complex, deoarece soluțiile cu sărurile corespunzătoare sunt acide (soluții concentrate). Acest lucru duce la afectarea structurii cristaline a montmorilonitului.

Se pot forma hidroxizi ai cationilor trivalenți care, precipitând, pot diminua porozitatea argilei. Situație similară este în cazul schimbului cu ioni trivalenți şi săruri precum: nichel, cobalt, crom şi pământuri rare. Aceste schimburi cationice sunt numite "blânde", iar înmulțirea lor permite atingerea unui grad ridicat de fixare, fără degradarea structurii argilei.

Cationii trivalenți adăugați vor completa trei sarcini diferite, având ca efect formarea de câmpuri electrostatice mai importante. Schimburile de cationi trivalenți pot da naștere la catalize acide performante, fiind voluminoși datorită razei ionice și nivelului lor de hidratare ridicat (numărul de molecule de apă care înconjoară fiecare cation).

Schimburile ionice cu cationi trivalenți sunt întotdeauna parțiale deoarece aceşti cationi nu pot penetra toți porii. Procesul de schimb ionic poate da naștere la suprafețe reactive care pot fi folosite în cataliza acidă.

Schimbul cu cationi multivalenți se poate realiza, discontinuu sau continuu, cu soluții apoase încălzite, care conțin cationi de fixare până la deplasarea echilibrului spre un grad de schimb ionic maxim. Natura cationilor de fixare joacă un rol important în cinetică; influențează valoarea gradului de schimb. La titrate, gradul de schimb ionic variază după natura cationului de fixat astfel: Ca>Sr>Ba>Mg>Be.

Substituția a doi ioni de sodiu printr-un cation bivalent în structura argilei are ca efect crearea de câmpuri electrostatice, care duc la defocalizarea cationului bivalent introdus. Ultimul cation nu poate compensa sarcina excedentară dată de două structuri tetraedrice de aluminiu. Pe de altă parte, ionii multivalenți sunt constant hidratați de molecule de apă. Aceste molecule de apă, care însoțesc cationii, rămân bine reținute de cationi în stadiu absorbit. O creștere suficientă a temperaturii are ca efect producerea fenomenului de hidroliză. Acest fenomen duce la formarea unui proton şi grupări silanol Si-O---H, respectiv:

$$[(CaHOH)^{2+}(Mt^{-})_2] \rightarrow [(CaOH)^{+}(Mt\text{-})_2] + H^{+}$$

unde Mt^{-} reprezintă un fragment din matricea montmorilonitului care poartă o sarcină negativă excedentară.

Acest tip de reacție este numită activare termică şi explică de ce argilele la cald prezintă un caracter mai acid, mai reactiv decât la o temperatură obișnuită. Acest tip de activare poate avea loc în timpul procesului de calcinare a montmorilonitului la temperatura de 550 ℃ [38]. Fenomenul de hidroliză este comun tuturor cationilor multivalenți şi stă baza activității catalitice [34, 35, 39, 40].

Argilele modificate prin schimb ionic cu elemente din seria pământurilor rare, joacă un rol important datorită aplicațiilor practice importante precum: depoluarea apelor (care conțin cationi de metale grele), în cataliza acidă, în anumite procedee de cracare [12].

5.1.2.3. Modificarea chimică a argilelor bentonitice prin stâlpuire

Stâlpuire reprezintă modificarea chimică prin care structura lamelară a argilei este transformată în materiale poroase (de tip micro-, mezo- sau nanoporoase), care își mențin structura interfoliară, iar stabilitatea termică a materialului este îmbunătățită. După efectuarea procesului de stâlpuire, materialul poros modificat este denumit argilă stâlpuită [35, 41].

Prin intercalare, porozitatea materialelor obținute poate fi ghidată de natura și caracteristicile cationului, care va acționa ca un stâlp în procesul de asamblare. Prin stâlpuire are loc procesul de transformare a solidelor cu structură lamelară în materiale cu structură rigidă poroasă.

Agentul de stâlpuire este acel compus care poate fi intercalat între lamelele structurale, care creează şi menține un spațiu între lamelele adiacente după îndepărtarea solventului, realizând o structură poroasă interlamelară.

Conform literaturii de specialitate, argilele stâlpuită sunt materiale nanocompozite cu structuri deschise și rigide, care se obțin prin „legarea" unor specii tridimensionale de o „gazdă" stratificată [42]. Pentru realizarea procesului de stâlpuire este necesară o argilă, cu densitate ridicată de sarcină negativă și o altă specie chimică, cu sarcină pozitivă mare. Proprietățile finale ale argilelor stâlpuite pot fi modulate prin alegerea atentă a diferiților parametrii precum: natura agentului de stâlpuire, tipul argilei și dimensiunea particulelor, metoda de stâlpuire, tratamentul termic etc.

Prin controlul procesului de stâlpuire se pot obține solide cu [43]:
- suprafață specifică ridicată;
- un spectru larg de proprietăți (structurale, chimice, catalitice);
- structuri interne controlabile, cu centrii reactivi și / sau specii alese pentru a se potrivi cu aplicații particulare sau care să furnizeze structuri gazdă pentru procese chimice sau fizice.

În literatura de specialitate [44-46] se regăsesc mai multe tipuri de agenți de stâlpuire (compuși organici, anorganici sau micști). Multe din aceste specii prezintă neajunsuri, cauza fiind reactivitatea scăzută sau lipsa termostabilității. Cei mai utilizați sunt polioxocationii de Al, Cr, Mg, Si, Bi, Be, B, Cu [39].

Polioxocationii anorganici conduc la obținerea unor argile modificate chimic cu stabilitate termică ridicată, cu suprafață specifică mare, iar prin calcinare produc stâlpi formați din oxizi metalici, care conferă rigiditate structurii finale [47-51]. Dintre aceștia, însă, s-a reușit elucidarea completă a compoziției, structurii și sarcinii doar a polioxocationului de aluminiu (sau „*ionul Keggin*"): $[Al_{13}O_4\ (OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Între lamelele unei argile pot fi inserate, sub formă de stâlpi, orice oxid metalic sau sare, care, prin hidroliză, formează specii polinucleare.

Etapele procesului de stâlpuire sunt:

i. Prepararea și îmbătrânirea soluției de stâlpuire; este necesară respectarea condițiilor la care are loc hidroliza (temperatura, pH, timpul de îmbătrânire);

ii. Intercalarea unor cationi între lamelele argilei cu oligomeri, prin prepararea unui amestec format dintr-o suspensie de argilă în apă deionizată, soluție oligomerică și HCl sau NaOH (la corecția pH-ului). Soluția oligomerică se adaugă lent, în picături, peste suspensia de argilă, sub agitare puternică, pentru a obține argile stâlpuite cu stâlpi distribuiți uniformi;

iii. Separarea argilei de faza lichidă prin centrifugare sau filtrare sub vacuum;

iv. Uscarea și calcinarea argilei.

Aceste materiale se obțin prin schimbul ionic al cationilor de compensație dintre lamelele de argilă cu hidroxicationi de talie mare, care pot fi hidoxi-metal cationi oligomerici sau polimerici, formați prin hidroliza oxizilor metalici. Prin tratare termică, cationii hidroxizilor metalici suferă o deshidratare și dehidroxilare, formând clusteri stabili de oxizi metalici. Aceste clustere se comportă ca niște stâlpi care separă straturile de silicați, creând în același timp spații interlamelare (**Fig. 5.4**).

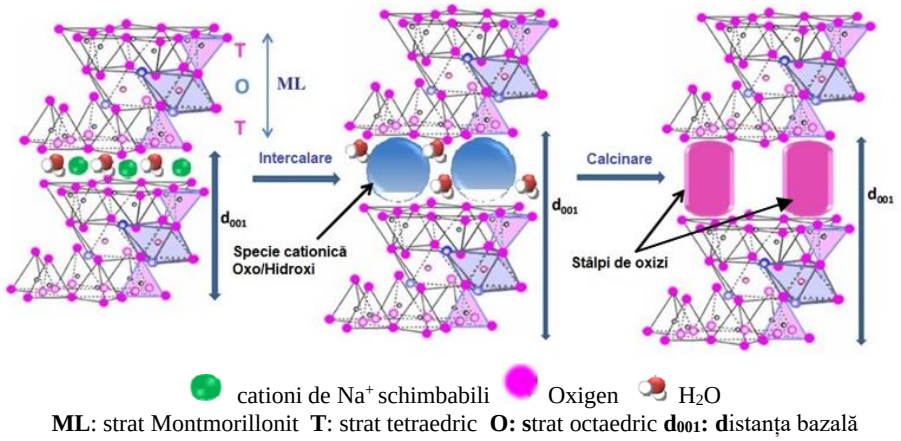


Fig. 5.4. Reprezentarea schematică a procesului de stâlpuire pentru materiale argiloase [52]

La baza obținerii argilelor stâlpuite stau reacțiile de hidroliză controlată care au loc în soluție, permițând un bun control al naturii polioxocationilor sau în spațiul interlamelar al argilei.

În procesul de calcinare au loc următoarele procese [49, 51, 53, 54]:

- la temperaturi de peste 800 ℃ sau sub 300 ℃, polioxocationii ies din argilă (nu s-a realizat stâlpuirea) sau structura argilei se poate degrada „in-situ", rezultând straturi de $Al(OH)_3$;
- la temperaturi de 300 ℃ polioxocationii se deshidratează;
- la temperaturi de 300-400 ℃ are loc dehidroxilarea polioxocationilor (la temperaturi de peste 300 ℃ structura argilei se degradează).

După calcinare, policationii intercalați se transformă în clustere tip oxizi metalici rezistenți, astfel că argila primește o nouă caracteristică, cea de stabilitate termică, suprafață microporoasă și aciditate mai ridicate [51].

Metode de stâlpuire. Metodele care vizează argilele structurale cationice, urmăresc îmbunătățirea eficienței acestora prin creșterea caracteristicilor specifice suprafeței și a porozității, pentru adsorbția de ioni specifici selectivi. Spațiul interlamelar, format prin modificarea chimică, este necesar a fi accesibil moleculelor mari [41].

Cele mai importante metode de modificare structurală a argilelor cationice sunt:

- chimice (prin activare cu acizi minerali, prin activare alcalină, prin schimb ionic);
- fizice (mecanice, prin acțiunea asupra dimensiunii particulelor);
- termice (prin termoactivare, prin activarea proprietăților de adsorbție și catalitice, termic);
- combinate sau mixte (chimic și termic prin lapidare, care permite restructurarea chimică și fizică a argilei prin tratament termic) [55].

În literatura de specialitate sunt prezentate mai multe metode de obținere a argilelor stâlpuite la nivel de laborator (**Fig. 5.5.**), astfel [49, 56-58]:

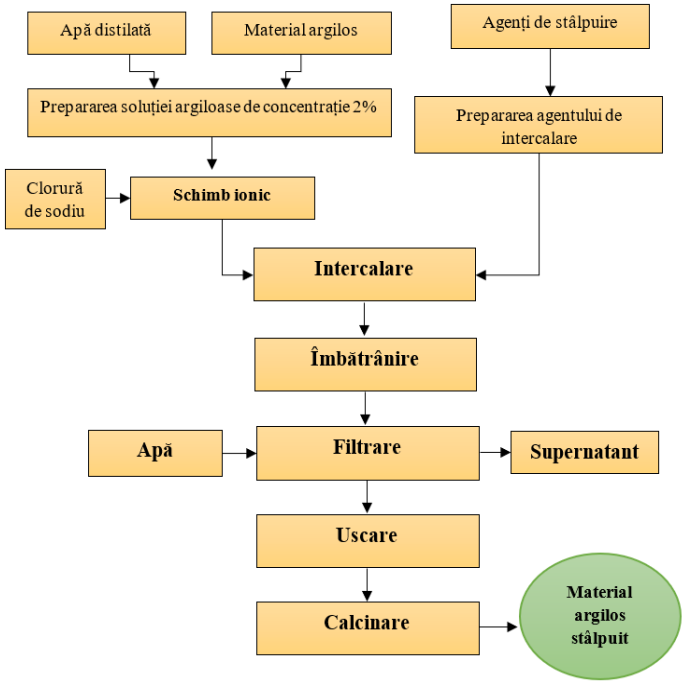


Fig. 5.5. Reprezentarea schematică a preparării materialelor argiloase modificate chimic prin metoda de stâlpuire [41, 48]

a. Stâlpuirea în dispersii diluate. Metoda clasică pentru acest tip de proces constă în două etape succesive [49]. Primul este intercalarea agentului de stâlpuire; acesta se face prin adăugarea lentă a unei soluții diluate a precursorului la o dispersie minerală diluată, deja pregătită (**Fig. 5.5.**). Proprietatea mineralului de material argilos intercalat depinde de natura cationului metalic, de condițiile de hidroliză, respectiv de tipul de argilă. A doua etapă constă în timpul de îmbătrânire, temperatură, modul de spălare (filtrare sau dializă) și uscare (la temperatura camerei, la temperatura ridicată la termostat sau prin congelare) [56].

b. Stâlpuire în mediu concentrat. Poate fi realizată prin plasarea unei dispersii minerale concentrate de argilă, într-o pungă de dializă și într-o soluție de stâlpuire diluată preparată ex-situ [49, 57-60].

5.2. Caracterizarea materialelor utilizate în reținerea unor contaminanți și poluanți din vinificație

5.2.1. Determinarea izotermelor de adsorbție-desorbție, a suprafeței specifice și volumului porilor

În cadrul prezentei teze de doctorat s-au efectuat analize texturale (porozitatea, suprafața specifică, volumul porilor, forma și distribuția mărimii porilor) ale materialelor argiloase, cu scopul de a determina comportamentul materialelor în procesele de adsorbție. Scopul acestei analize constă în determinarea influenței modificării chimice asupra materialelor argiloase și asupra caracteristicilor acestora. Pentru determinări texturale a materialelor argiloase se utilizează procese fizice de adsorbție-desorbție prin intermediul diferitelor gaze (azot, argon), la temperatura lor de fierbere , respectiv vapori (benzen,

tetraclorură de carbon), care, la temperatura de lucru, au presiuni de vapori mari și reacționează cu materialul analizat [35].

Metoda de caracterizare BET (Brunauer-Emmet-Teller) reprezintă o extensie a modelului Langmuir (**ecuația 5.3**).

$$\frac{P}{Y} = \frac{P}{a \cdot P \cdot (1+bP)} \qquad \textbf{(5.3.)}$$

unde: *a* și *b* sunt constante, *P* este presiunea, *Y* este masa de gaz adsorbită pe unitatea de suprafață. Această ecuație face posibilă legarea presiunii *P* și a masei de gaz pe unitatea de suprafață și descrie evoluția volumului adsorbit cu presiunea pentru adsorbția monostrat [61, 62].

Această ecuație face posibilă legarea presiunii *P* și a masei de gaz pe unitatea de suprafață și descrie evoluția volumului adsorbit cu presiunea pentru adsorbția monostrat [61, 62].

Teoria lui Langmiur se bazează pe diferite ipoteze, astfel [61]:
- moleculele de gaz se comportă ideal;
- trebuie să fie o formă monostrat;
- toate locurile de suprafață sunt egale;
- nu are loc interacțiunea adsorbat-adsorbat;
- molecula adsorbită este imobilă;
- suprafața este omogenă;
- fără interacțiuni laterale între molecule;
- stratul superior este în echilibru cu faza de vapori;
- adsorbția termică are loc între primul strat și stratul superior;
- toate locurile de suprafață au aceeași energie de adsorbție pentru adsorbat;
- adsorbția pe absorbant are loc în straturi infinite;
- teoria poate fi aplicată fiecărui strat.

Suprafața specifică poate fi obținută prin efectuarea măsurătorilor de adsorbție izotermă a unui gaz pe o suprafață argiloasă. Principiul metodei BET permite măsurarea fără modificarea texturii geometrice a probei și determinarea suprafeței totale a particulelor de pulbere, inclusiv suprafața porilor, accesibile moleculelor externe de gaz [61].

Măsurătorile efectuate pentru analiza BET prezintă variațiile volumului de gaz adsorbit de proba argiloasă în funcție de presiunea relativă P/P_0, unde *P* este presiunea de echilibru a substanței adsorbite, iar P_0 este presiunea vaporilor saturați a gazului folosit.

5.2.2. Determinarea acidității sau bazicității de suprafață

Termodesorbția programată (TPD) este utilizată pentru determinarea acidității sau bazicității de suprafață a materialelor argiloase, folosind ca molecule de testare amoniacul (NH_3, pentru aciditate) și dioxidul de carbon (CO_2, pentru bazicitate) [63]. Această metodă de analiză este una relativ simplă, rapidă, reproductibilă și poate reda (cantitativ) energiile de activare la desorbție [35].

Metoda de lucru a acestei determinări constă în expunerea probei argiloase în contact cu gazele de testare, până la gradul de saturație (acestea sunt adsorbite fizic și chimic), apoi prin aplicarea unui program termic (ridicarea temperaturii) acestea sunt desorbite. Moleculele

de gaz desorbite sunt colectate și suspuse unor determinări cantitative, precum: metode potențiometrice, spectrometrie de masă, gaz-cromatografie, titrare în prezența unui anumit indicator etc. [35]. Numărul de molecule de gaz desorbit corespunde cu numărul de centri acizi sau bazici, iar temperatura de desorbție indică tăria interacțiunii acid-bază [35].

Aciditatea și bazicitatea totală reprezintă cantitatea totală de NH_3 sau CO_2 eliberată prin desorbție programată/gram de material argilos (uscat), iar numărul de molecule desorbite este egal cu numărul de centri de adsorbție de pe suprafața materialului argilos. Tăria acidă sau bazică se determină în funcție de cantitățile diferite de NH_3 sau CO_2 desorbit într-o atmosferă cu temperatură controlată [35, 64-66]. În cazul probelor argiloase de tip montmorillonit, cu ajutorul TPD, se determină bazicitatea suprafeței materialului poros, respectiv caracterul hidrofil al acestuia; aceste determinări menționate anterior se efectuează în funcție de capacitatea de reținere a CO_2 și a apei [33, 64, 65, 67-69].

5.2.3. Microscopie cu scanare de electroni (Scanning electron microscopy – SEM)

Microscopia cu scanare de electroni oferă imagini mărite din punct de vedere a dimensiunii, formei, compoziției, cristalografiei și a altor proprietăți fizico-chimice ale unui material argilos [70, 71]. SEM oferă posibilitatea de a analiza materialul argilos cu un fascicul de electroni generat într-un mediu vid și subțiat cu lentile electromagnetice (pentru crearea unei imagini de înaltă rezoluție). Imaginile rezultate la microscop sunt create prin numărarea reflexiilor sau a electronilor reflectați din interacțiunea fasciculului de electroni cu materialul argilos [72]. Prin această metodă de analiză se poate determina microstructura argilei modificată chimic (forma, gradul de aglomerare și de organizare a particulelor) [73].

În timpul caracterizării argilei prin această metodă, are loc generarea unui semnal datorat interacțiunii dintre fasciculul de electroni accelerați cu o energie de 0,2 - 40 keV cu atomii de la suprafața probei și din primele straturi superficiale. Semnalul este dat de [74] :

- ✓ Electroni secundari, care generează imagini de relief asupra suprafeței probei;
- ✓ Electroni retro-împrăștiați sau reflectați, care pot furniza informații despre relieful geometric al probei și distribuția diferitelor elemente din probă;
- ✓ Electroni absorbiți, care dau informații despre compoziția probei.

Echipamentele utilizate se compun din sursă de electroni (filament din wolfram), sistem de condensare și accelerare a fluxului de electroni și diferite tipuri de detectori, care recepționează semnalele rezulate în urma contactului dintre fluxul de electroni și probă [75].

5.2.4. Spectroscopia prin analiza cu raze X cu dispersie energetică (EDX)

Această metodă de caracterizare este utilizată pentru determinarea compoziției elementare a unei probe de material smectitic, fiind compus din trei subsisteme: detectorul razelor X (detectează și transformă razele X în semnale electrice), procesorul pulsațiilor (ce măsoară semnalele electronice pentru determinarea energiei fiecărei raze X detectate) și analizorul (cu rol de monitorizare și interpretare a datelor razelor X) [70, 72, 76].

5.2.5. Difracția cu raze X (DRX)

Conform cercetătorului Delineau (1994), difracția cu raze X (XRD) este utilizată pentru identificarea fazelor cristalizate (mineralogia materialului poros) și pentru analizarea gradului de cristalinitate [73, 77, 78].

Razele X sunt împrăștiate fără pierderi de energie de către particule de materie încărcate electric și de electroni. În solidele cristaline, cantitatea de radiație împrăștiată este semnificativă doar în direcțiile în care razele împrăștiate sunt în fază. Difracția cu raze X (XRD) este o tehnică de analiză bazată pe difracția razelor X de către materie, în special atunci când aceasta este cristalină [79]. Difracția cu raze X este o tehnică de analiză pentru identificarea și determinarea structurii cristalelor. Proprietățile cristalelor sunt utilizate pentru a difracta radiația de raze X care corespunde unei radiații electromagnetice cu o lungime de undă între 10 - 0,01 nm [61].

5.2.6. Spectroscopia în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Spectroscopia de transmisie de tip FTIR, este metoda cea mai aplicată în vederea studierii materialelor poroase de tip montmorillonit. Această metodă este des utilizată deoarece oferă informații despre structura materialului analizat, prezența anumitor legături și identificarea combinațiilor organice sau anorganice prezente în argilă [73, 80]. Spectroscopia în infraroșu (IR) reprezintă o metodă de caracterizare a materialelor poroase, care poate fi utilizată în analiza calitativă sau cantitativă.

Conform principiului de lucru, spectroscopia IR este similară cu cea de absorbție de tip UV-Vis, parametrul măsurat fiind intensitatea radiației absorbite de probă supusă analizei [35, 81]. Domeniul lungimilor de undă în infraroșu (IR) corespunde radiațiilor electromagnetice în intervalul 0,78-1000 μm, divizat astfel: apropiat (0,78 - 2,5 μm), mediu (2,5 - 25 μm), îndepărtat (25 - 1000 μm) [82, 83].

Această metodă analitică are la bază absorbția de radiație electromagnetică în spectrul infraroșu care produce modificări în energia de vibrație a unei molecule [35].

Diferite grupări funcționale din structura moleculelor ce absorb radiații din domeniul IR, la diferite lungimi de undă, constituie o indicație a prezenței anumitor grupări în materialul analizat, existând o relație directă între cantitatea speciei din probă și mărimea absorbției.

5.2.7. Determinări spectrofotometrice (UV-Vis)

Spectrofotometria este o tehnică analitică bazată pe studiul modificării intensității luminii care trece printr-o soluție colorată, într-un domeniu de aplicare cuprins între 200 - 800 nm, pentru determinarea concentrațiilor de substanțe absorbante. Tehnicile spectroscopice se bazează pe interacțiunile dintre materie și radiația electromagnetică [84]. Radiația electromagnetică este o combinație între un câmp magnetic alternativ și unul electric care traversează prin spațiu sub forma unei unde. Deoarece radiația se comportă ca o undă, se poate clasifica în funcție de lungimea de undă sau de frecvența sa, două mărimi legate prin **ecuația 5.4**:

$$\mathrm{v} = \mathrm{c}/\lambda \qquad (\mathbf{5.4}.)$$

unde: v reprezintă frecvența (în secunde), c este viteza luminii (3×10^8 ms^{-1}) și λ este lungimea de undă (nm). Cu cât lungimea de undă este mai mică, cu atât energia radiației este mai mare [84].

Atunci când radiația interacționează cu materia analizată, pot apărea mai multe procese: reflexie, difuzie, absorbanță, fluorescență (absorbție și reemisie) sau reacții fotochimice (absorbanță și ruperea legăturilor). Atunci când probele sunt analizate pentru determinarea spectrului UV-Vis, este măsurată absorbanța.

5.3. Prepararea materialelor argiloase

În literatura de specialitate sunt prezentate diferite metode de modificare a structurii materilalelor argiloase, în scopul îmbunătățirii unor caracteristici ale acestora, cum ar fi: porozitatea, proprietățile absorbante ale acestora etc. Printre diversele metode de modificare a argilei sunt următoarele: intercalare cu alți ioni prin procesul de schimb ionic, impregnarea materialului brut cu diferite soluții organice sau anorganice etc. [61, 66-68, 77, 85-90].

5.3.1. Metoda experimentală de preparare a argilelor modificate chimic

În cadrul acestei teze de doctorat au fost utilizate ca materie primă trei tipuri de argile bentonitice: bentonită autohtonă (procurată de la Valea Chioarului), montmorillonit (comercial, Alfa Aesar), Montmorillonit K10 (comercial, Sigma Aldrich).

*Protocol experimental (**PE1A**).* Materia primă utilizată pentru obținerea absorbanților a fost bentonita autohtonă din cariera de la Valea Chioarului (județul Maramureș, România). Din acest material s-a efectuat procesul de purificare, fracționat. Pentru acest protocol s-a folosit apă bidistilată și soluție de clorură de sodiu (**NaCl**) de concentrație 2 M (procurată de la Sigma Aldrich). S-au cântărit 10 g de bentonită (**BtB**) și s-a pus în contact cu o soluție de clorură de sodiu 2 M. Acest amestec s-a efectuat sub agitare continuă la temperatura de 80°C, la 350 rpm, timp de 4 h. Următorul pas a fost spălarea prin dializă cu apă bidistilată, până la îndepărtarea completă a ionilor de clor [23]. Pentru verificarea prezenței ionilor de clor din proba de argilă, se utilizează soluție de azotat de argint (**$AgNO_3$**) de concentrație 0,1 N. Acest proces s-a efectuat în triplicat. La a treia repetare s-a filtrat bentonita prin centrifugare. În timpul filtrării, s-a prelevat primul strat (prima fracție, **Na-BtF1**). Separat, s-a extras următorul strat, cel de mijloc (fracția a doua, **Na-BtF2**) și cel de la bază (fracția a treia, **Na-BtF3**). După ce s-au prelevat cele trei straturi de bentonită, acestea au fost supuse uscării la 105 °C, 4 h.

*Protocol experimental (**PE2A**).* Materia primă utilizată pentru obținerea de absorbanți argiloși modificați chimic ($NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$) este bentonita autohtonă (NBt). Aceasta a fost intercalată cu soluții dendritice de tip Boltorn de generația a doua, a treia și a patra (**Fig. 5.6**), achiziționate de la Perstorpt Polyol, Toledo, Ohio. Alți reactivi utilizați sunt: acetonă și alcool etilic de concentrație 70 %, procurate de la Sigma Aldrich. Într-o primă etapă, s-au cântărit în triplicat 1,5 g de bentonită autohtonă (NBt). Peste fiecare probă cântărită de NBt s-au adăugat prin picurare câte 10 mL soluție de dendrimer de generația a doua (prima probă modificată), de generație a treia (a doua probă), de generație a patra Boltorn (a treia probă modificată).

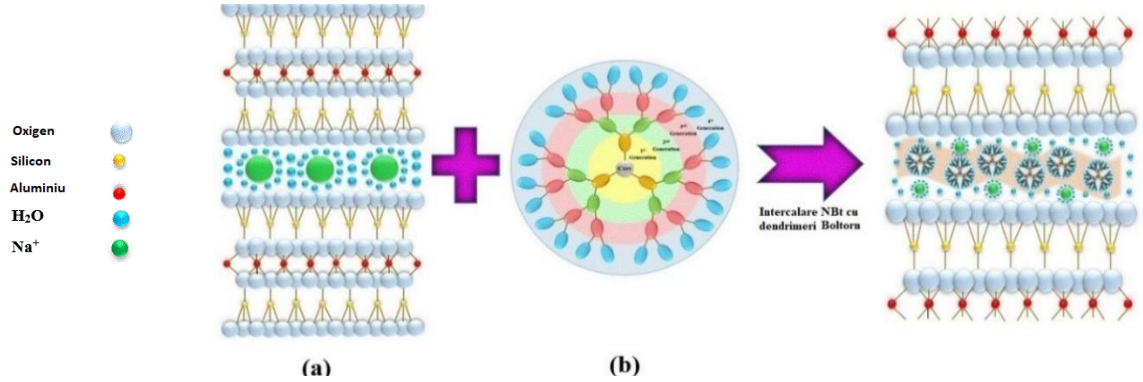


Fig. 5.6. Prezentarea generală pentru impregnarea moleculelor dendritice tip Boltorn de generațiile a doua, a treia, a patra, în structura bentonitei

Soluțiile de dendrimeri de generațiile 2, 3, 4 s-au obținut prin dizolvarea a 347 mg dendrimer de fiecare generație în câte 10 mL soluție apă : etanol (în raport de 1:1), la temperatura camerei și sub agitare constantă la 500 rpm, timp de 5 h. După impregnarea fiecărei probe de bentonită cu soluție organică, următorul pas a fost introducerea lor în termostat la temperatura de 35°C timp de 3 zile, discontinuu, cu perioade de repaus de câte 450 min la temperatura de 20°C. Materialele obținute pe bază de argilă modificată chimic cu dendrimeri au fost denumite în continuare ca: $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$.

*Protocol experimental (**PE3A**).* Pentru această sinteză s-a folosit 10 g de montmorillonit procurat de la Alfa Aesar, modificat în prealabil prin schimb cationic cu ionii de sodiu. Materialul schimbat ionic este denumit în continuare MtM. În prima etapă se prepară o soluție de montmorillonit de concentrație 2% (**MtB**). În paralel, se prepară două soluții de stâlpuire cu $ZnCl_2$ și $CuCl_2$, ambele de concentrație 2M (în raport de 1:1). Cele două soluții de montmorillonit se lasă la îmbătrânit timp de 20 h la temperatura camerei. Soluțiile obținute se adaugă peste soluția de montmorillonit de concentrație 2% prin picurare și sub agitare magnetică la temperatura de 80°C, la 350 rpm, timp de 60 min. După adăugarea completă a agenților de stâlpuire $ZnCl_2$ și $CuCl_2$ peste cea de argilă, se continuă agitarea la 300 rpm timp de 4 h, la temperatura de 80°C. Soluția finală se spală cu apă distilată pentru îndepărtarea ionilor de clor. Pentru verificare, se aplică testul cu $AgNO_3$ de concentrație 0,1 N. Materialul rezultat se usucă, treptat, timp de 4 h, la temperaturile de 60°C, 80°C, 100°C și 120°C. Proba uscată este calcinată la temperatura de 400°C, timp de 2 h, apoi mojarată. Materialul sintetizat a fost denumit MtPILC.

*Protocol experimental (**PE4A**).* În această sinteză s-a efectuat homoionizarea materialului argilos de tip Montmorillonit K10 (**$k_{10}B$**), prin realizarea de schimb ionic complet. Pentru aceasta, $k_{10}B$ a fost impregnat sub agitare continuă cu ajutorul unui agitator magnetic la temperatura de 80°C timp de 4 h cu o soluție de NaCl de concentrație 2 M. Materialul rezultat a fost spălat în mod repetat cu apă distilată, separat prin centrifugare apoi supus dializei, folosind o membrană de celuloză, până la obținerea unei probe argiloase fără cloruri. Faza solidă a fost supusă uscării la temperatura de 80°C timp de 16 h. La final, proba uscată a fost mojarată până la obținerea unei pulberi fine și notată cu **AHK10**

*Protocol experimental (**PE5A**).* În prima etapă a fost pregătită o probă de **$k_{10}B$** și 5 probe de **AHK10** (câte 2 g fiecare) pentru a forma soluții de 5%, apoi polimerizate timp de 50 min. În paralel, au fost pregătite 6 soluții de β-ciclodextrină (β-CD) de concentrații

diferite, și anume: 1%, 1,25%, 1,5%, 1,75%, 2%. Soluțiile de β-ciclodextrină s-au efectuat la temperatura de 30 ℃ sub agitare continuă la 250 rpm timp de 45 min. După obținerea celor două serii de soluții (de argilă și β-ciclodextrină) fiecare soluție de β-CD este impregnată în soluția de **AHK10** prin picurare, sub agitare continuă, 300 rpm, la temperatura de 30°C, timp de 30 min (soluția de 5% $K_{10}B$ impregnată cu soluție de 1,5% β-CD în aceleași condiții). În continuare, soluțiile argiloase impregnate cu β-CD au fost supuse agitării la 500 rpm, la aceeași temperatură, timp de 35 h, repaus de 10 h între ele (ziua 1: 5 h repaus, ziua 2 și ziua 3: câte 10 h de repaus). După amestecare, probele finale au fost filtrate, apoi uscate la temperatura de 45 °C timp de 12 h. Aceste probe au fost notate astfel: $K_{10}CD_1$, $K_{10}CD_{1.25}$, $K_{10}CD_{1.5}$, $K_{10}CD_{1.75}$, $K_{10}CD_2$, $k_{10}CD_{1.5}$ ($k_{10}CD_{1.5}$ este $K_{10}B$ impregnat cu β-CD de 1,5%).

*Protocol experimental (**PE6A**)*. În prima etapă s-a efectuat homoionizarea materialului inițial $K_{10}B$, prin schimbul complet de ioni; după realizarea acestui ciclu de schimb ionic proba argiloasă a fost denumită AHK10. În a doua etapă au fost pregătite 5 soluții de tetraclorură de zirconiu ($ZrCl_4$) de concentrații diferite, și anume: 0,05 M, 0,075 M, 0,1 M, 0,125 M, 0,15 M. Realizarea soluțiilor de $ZrCl_4$ s-a efectuat astfel: pulberea de $ZrCl_4$ a fost dizolvată în etanol, sub agitare lentă, la temperatura camerei, până la dizolvare completă. În paralel au fost pregătite 5 probe de AHK10 (câte 5 g fiecare probă), iar pentru fiecare probă de AHK10 câte o soluție de $ZrCl_4$ de concentrație diferită. Pentru aceasta a fost necesară realizarea de 5 soluții de argilă de concentrație 5%. Fiecare soluție de argilă a fost impregnată cu o soluție de $ZrCl_4$ prin picurare, sub agitare continuă la temperatura de 50°C, 300 rpm, timp de 5 h și polimerizate timp de 15 min. Soluțiile argiloase rezultate au fost filtrate cu apă bidistilată până la îndepărtarea completă a ionilor de clor. Cele 5 probe de argilă filtrate au fost uscate timp de 7 h la temperaturi diferite (80°C, 100°C, 120°C, 135°C, 150°C, 165°C, 180°C) apoi mojarate. La final, probele rezultate au fost denumite astfel: $AHK10Zr_{0.05}$, $AHK10Zr_{0.075}$, $AHK10Zr_{0.1}$, $AHK10Zr_{0.125}$, $AHK10Zr_{0.15}$.

*Protocol experimental (**PE7A**)*. Prima parte a protocolului de lucru este identic cu cel descris anterior (PL6A) pornind de la pregătirea materiei prime (montmorillonit K10) și până la finalizarea impregnării cu soluție de zirconiu în cinci concentrații diferite. A doua parte a acestui protocol constă în prepararea unei soluții de β-CD de concentrație 1,5 %. Cele 5 probe de montmorillonit K10 modificate ($AHK10Zr_{0.05}$, $AHK10Zr_{0.075}$, $AHK10Zr_{0.1}$, $AHK10Zr_{0.125}$, $AHK10Zr_{0.15}$) au fost pregătite sub formă de soluții de concentrație 2%; cele două serii de soluții (cea de argilă și de β-CD) au fost lăsate la îmbătrânit la temperatura camerei, timp de 15 h. Următorul pas, cele 5 soluții de argilă au fost supuse impregnării cu soluție de β-CD 1,5% sub agitare continuă la temperatura de 30°C, la 250 rpm, timp de 210 min. În continuare, soluțiile rezultate au fost omogenizate timp de 44 h (în aceleași condiții de lucru), apoi îmbătrânite timp de 10 h la temperatura de 19-20°C. În continuare, cele cinci soluții argiloase rezultate au fost filtrate uscate la temperatura de 45°C timp de 10 h, denumite astfel: $CDZ_{0.05}$, $CDZ_{0.075}$, $CDZ_{0.1}$, $CDZ_{0.125}$, $CDZ_{0.15}$.

5.3.2. Caracterizarea materialelor modificate chimic

După prepararea absorbanților pe bază de argilă în vederea utilizării lor în vin, este necesară cunoașterea caracteristicilor acestor materiale argiloase modificate chimic. În continuare, sunt prezentate rezultatele obținute în urma caracterizării acestor materiale.

5.3.2.1. Caracterizarea bentonitei naturale și a celor modificate chimic

Materia primă folosită în cercetările experimentale a fost bentonita autohtonă a căror caracteristici sunt prezentate în **Tabelele 5.2** și **5.3**. Materialul smectitic de tip bentonită este folosit ca materie primă în protocoalele de lucru (PE1A) și (PE2A).

Bentonita autohtonă a fost caracterizată prin următoarele metode: analiza morfologică prin microscopie cu scanare electronică (SEM), cea compozițională de tip EDAX, prin determinarea acidității / bazicității de suprafață, toate acestea fiind publicate în literatura de specialitate [41]. Această materie primă a fost folosită în prepararea absorbanților următori: Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$.

Tabel 5.2. Caracteristicile bentonitei naturale autohtone (Valea Chioarului) [37, 41]

Nr. crt.	Caracteristici	Valoare
1.	Rest pe sită 0063 (%, max)	30,0
2.	Rezistență la compresiune (N/cm^2, min)	5,0
3.	Nisip liber (%, max)	10,0
4.	Cifra bentonitică (min)	0,9
5.	Gradul de gonflare (cm^3/g, min)	5,0
6.	Cationi interschimbabili (Na+K)/ (Ca+Mg)	>1,0
7.	pH-ul (min)	7,5
8.	Umiditatea (%, max)	10,0

Tabel 5.3. Compoziția mineralogică a bentonitei autohtone (Valea Chioarului) [37, 41, 88]

Nr. crt.	Component	%
1.	Montmorillonit	57-62
2.	Cristobalit	30-35
3.	Cuarț	1-3
4.	Ilit	-
5.	Feldspați	-

În urma analizei mineralogice a bentonitei autohtone, se constată că acest material argilos prezintă un nivel ridicat de montmorillonit. Conform acestei observații, se poate spune că acest tip de material este economic și eficient pentru utilizarea acestuia, în calitate de absorbant în reținerea de substanțe contaminante, poluante și a altor compuși din vin.

5.3.2.1.1. Determinările structurale ale mineralelor argiloase

Structura materialului argilos este dată de diferiți parametri texturali și anume: porozitatea, suprafața specifică, volumul porilor, forma și distribuția mărimii porilor.

Pentru determinarea lor, se utilizează procesul de adsorbție-desorbție a unor gaze, cum ar fi azotul. Acest proces se realizează în anumite condiții de lucru (la temperatura de fierbere a gazelor sau a vaporilor). Pentru efectuarea măsurătorilor de adsorbție a probelor argiloase modificate chimic, acestea au fost degazate la temperatura de 180°C, în vacuum, timp de 4 h.

Analiza de caracterizare structurală pentru BtB s-a efectuat prin două metode de lucru: determinarea suprafeței specifice (metoda BET) și distribuția mărimii porilor (metoda Barret-Joyner-Halenda-BJH). În conformitate cu literatura de specialitate [80, 91, 92], caracterizarea texturală oferă informații importante cu privire la comportamentul materialului argilos în procesele de adsorbție.

În ceea ce privește clasificarea dimensiunii porilor, aceștia sunt clasificați astfel:
- micropori (< 2 nm), mezopori (2-50 nm), macropori (>50 nm) [93].

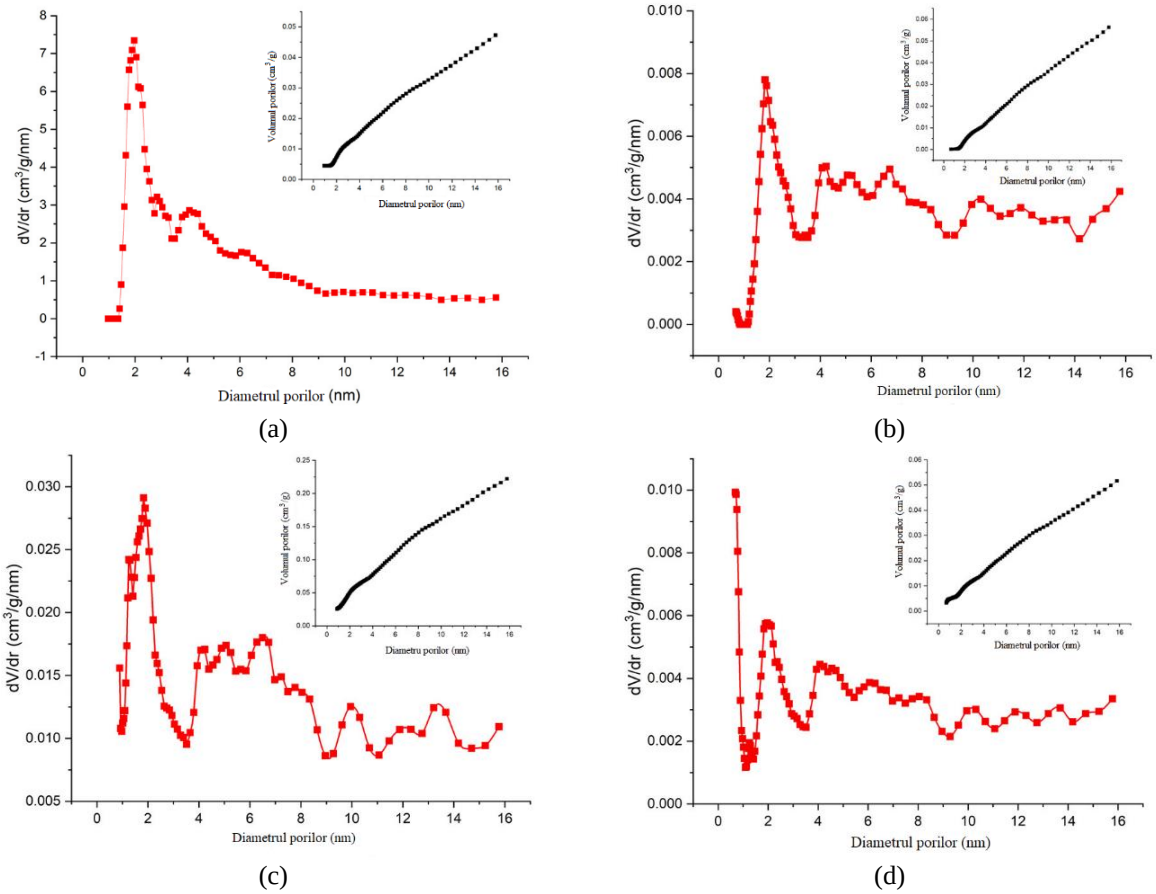


Fig. 5.7. Curbele de distribuție a mărimii porilor în cazul bentonitei brute BtB (a), respectiv cele trei fracții Na-BtF1 (b), Na-BtF2(c), Na-BtF3 (d) [94]

Curbele de distribuție a mărimii porilor (Cdp) sunt prezentate în **Fig. 5.7**. Se consideră că porii materialelor argiloase, de tip BtB purificată, sunt de formă cilindrică [35]. Se observă că mezoporii formați după procesul de purificare prezintă dimensiuni ai porilor în intervalul de 4-9 nm. Forma picurilor caracteristice Cdp în regiunea mezoporoasă (2-15 nm) indică diminuarea numărului de mezopori pentru Na-BtF1 și Na-BtF3 (**Fig. 5.7.b,c**). O posibilă explicație este dată de condensarea straturilor adiacente de siliciu microporos [59]. În cazul probei Na-BtF2se observă o modificare a picului la 2 nm, indicând o creștere a mezoporilor, dar și a microporilor pentru Na-BtF2.

5.3.2.1.2. Determinarea izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului

Izoterma de adsorbție sau desorbție a azotului a fost înregistrată la -195°C , în domeniul presiunii relative P/P_0 = 0,005-1,0 folosind un aparat tip NOVA 2200e Gas Sorption Analyzer (Quantachrome). Prelucrarea datelor s-a efectuat prin utilizarea unui software NovaWin (versiunea 11.03). Înainte de măsurătorile de adsorbție, eșantioanele au fost degazate la 110°C în vacuum timp de 4 h. Suprafața specifică a fost determinată din ecuația standard BET. Volumul total al porilor a fost estimat din volumul adsorbit la o presiune relativă P/P_0 aproape de unitate. Distribuția mărimii porilor și volumul mezoporilor au fost

obținute din modelul de desorbție a izotermei prin aplicarea modelului Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

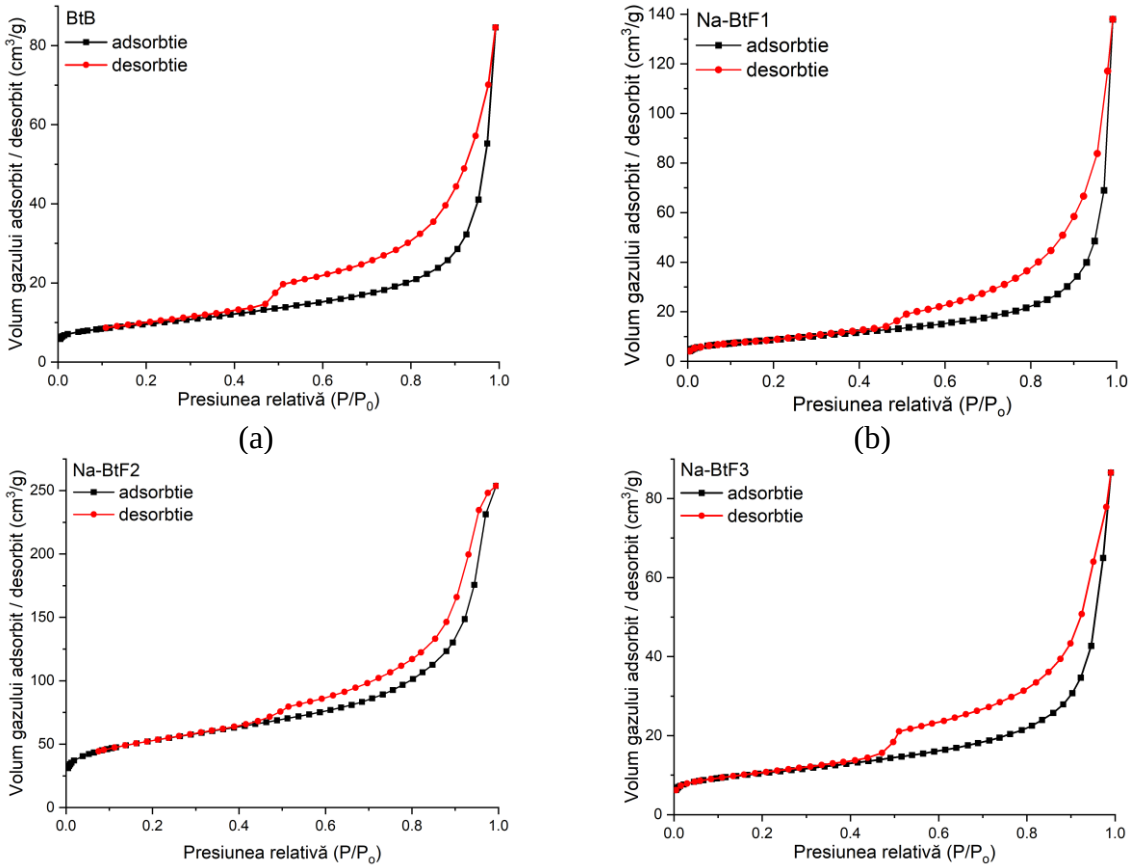
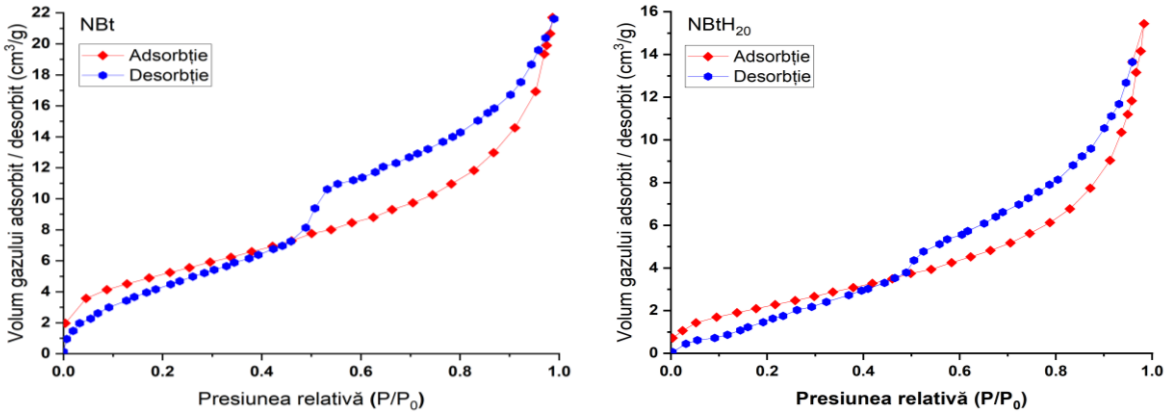
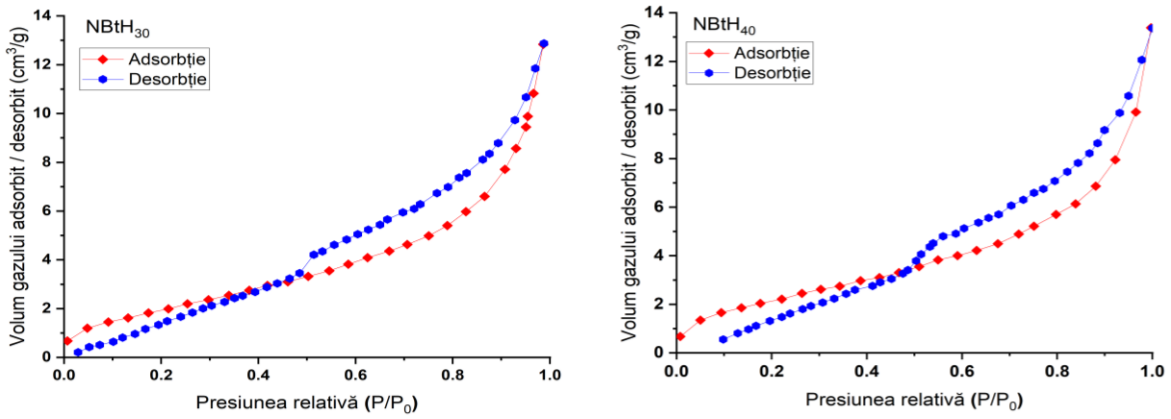


Fig. 5.8. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pentru bentonita autohtonă BtB (a) și cea purificată: fracția 1 (b), fracția 2 (c), fracția 3 (d)

În **Fig. 5.8.** sunt prezentate izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pentru BtB purificată. Conform literaturii de specialitate, cele patru probe de bentonită prezintă izoterme de tip IV, specifice materialelor absorbante mezoporoase [88]. Conform clasificării IUPAC a formelor de histerezis pentru BtB, Na-Bt-F1 și Na-Bt-F3, acestea corespund celui de tip H3.





(c) (d)

Fig. 5.9. Izotermele de adsorbție-desorbție a azotului pentru bentonita autohtonă (a) impregnată cu dendrimeri Boltorn de generații a doua (b), a treia (c), a patra (d) [21]

Acest histerezis este dat de prezența porilor interstițiali datorită agregatelor de particule dintre straturi. Materialul modificat Na-Bt-F2corespunde modelului de histerezis H4, fiind atribuit condensării capilare în porii interstițiali datorită agregării particulelor (**Fig. 5.8**).

Izotermele de adsorbție/desorbție a azotului pentru bentonita autohtonă și pentru cele trei materiale sintetizate ($NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$) sunt prezentate în **Fig. 5.9**. Conform literaturii de specialitate, izotermele de adsorbție-desorbție a azotului este de tip IV cu histerezis H3, rezultate ce indică prezența porilor interstițiali.

5.3.2.1.3. Determinarea suprafeței specifice

Tabelul 5.4. prezintă valorile suprafețelor specifice (S_{BET}) pentru materii prime și pentru materiale argiloase modificate chimic. Prin modificarea chimică a bentonitei naturale, se observă că suprafața specifică scade de la 18,74 la 8,5 $m^2 \cdot g^{-1}$ pentru bentonitele modificate chimic cu dendrimeri Boltorn. O posibilă explicație ar fi prezența unei porozități extrinseci în zona interlamelară în structura lor (NBt impregnat cu dendrimeri) [7, 44]. Aceste rezultate sunt în conformitate cu literatura de specialitate, cu privire la impregnarea argilelor cationice cu dendrimeri. Aceste date indică modificările structurale ale NBt modificată chimic cu o cantitate minimă de material organic (dendrimeri), de aproximativ 1 %.

Tabel 5.4. Analizele texturale ale materialelor argiloase studiate [21]

Denumire probă	Suprafața specifică-S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volumul total al porilor ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Diametrul mediu al porilor (nm)	Volumul mezoporilor ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Volumul microporilor ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
Bt-F	34,0	0,131	-	0,307	0,003
Na-BtF1	32,0	0,213	-	0,213	0,0
Na-BtF2	36,92	0,117	-	0,162	0,003
Na-BtF3	37,0	0,134	-	0,130	0,004
NBt	17,74	0,034	7,18	-	-
$NBtH_{20}$	8,68	0,024	11,06	-	-
$NBtH_{30}$	7,84	0,020	10,17	-	-
$NBtH_{40}$	8,58	0,021	9,67	-	-

Conform datelor prezentate în **Tabel 5.4**, se observă o diminuare a numărului de mezopori pentru Na-BtF1 și Na-BtF3. Pentru Na-BtF2, se observă o creștere a mezoporilor și microporilor.

5.3.2.1.5. Compoziția mineralogică folosind analiza DRX

Prin intermediul acestei metode de analiză s-au urmărit modificările care au loc la nivelul structurii cristaline a probelor argiloase, determinarea compoziției mineralogice și a distanței bazale. Ca aparat s-a utilizat difractometrul Rigaku Geigerflex.

Difractogramele corespunzătoare bentonitei sodice brute BtB, respectiv cea modificată fracționat (Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3) sunt prezentate în **Fig. 5.10.** În compoziția mineralogică a probelor de bentonită constă în: montmorillonit, cristobalit, cuarț, ilit, feldspat. Acest proces de purificare a bentonitei autohtone a condus la o creștere a distanței bazale d_{001} pentru Na-BtF1. Totuși intensitatea picurilor DRX scade pentru Na-BtF2 și Na-BtF3; o posibilă explicație este modificarea microporilor materialului argilos. Intensitatea maximă în zona caracteristică montmorillonitului (în jurul valorii de 5 θ) pentru Na-BtF1 a crescut după purificarea BtB, iar intensitatea maximă a picurilor din zonele caracteristice cuarțului (în zona valorilor de 27 θ, 35 θ, 55-60 θ) a scăzut. În schimb, pentru Na-BtF3, prezența cuarțului este mare (**Fig. 5.10.**)

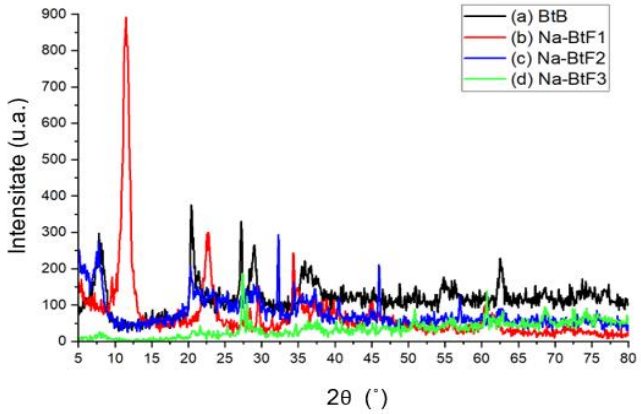


Fig. 5.10. Difractogramele caracteristice probelor de bentonită BtB (a) și purificată în trei fracții: Na-BtF1 (b), Na-BtF2 (c), Na-BtF3 (d)[94]

Acest material a fost ales datorită disponibilității sale în natură, costului mic de exploatare și proprietăților bune de adsorbție a dispersiilor coloidale prezente în vin [64, 65].

Încorporarea compușilor organici cu cele trei tipuri de soluții dendritice în probele de bentonită naturală a indus modificări de formă și a micșorat distanța bazală d_{001} [67, 95]. Conform literaturii de specialitate [96], aceste rezultate pot confirma că a avut loc modificarea bentonitei cu dendrimeri Boltorn de generații diferite.

Aceste modificări ale probelor de NBt cu fragmente organice (**Fig. 5.11**) au dus la o diminuare a distanței bazale $d_{001,}$ respectiv la deplasări către valori mai mici ale unghiului 2-theta [97]. Totuși, se poate constata distanța bazală a d_{001} se diminuează, o posibilă explicație fiind pierderea nivelul de micro-porozitate. Impregnarea cu soluțiile organice Boltorn a produs aranjamente interlamelare argiloase dezordonate [67, 95, 97].

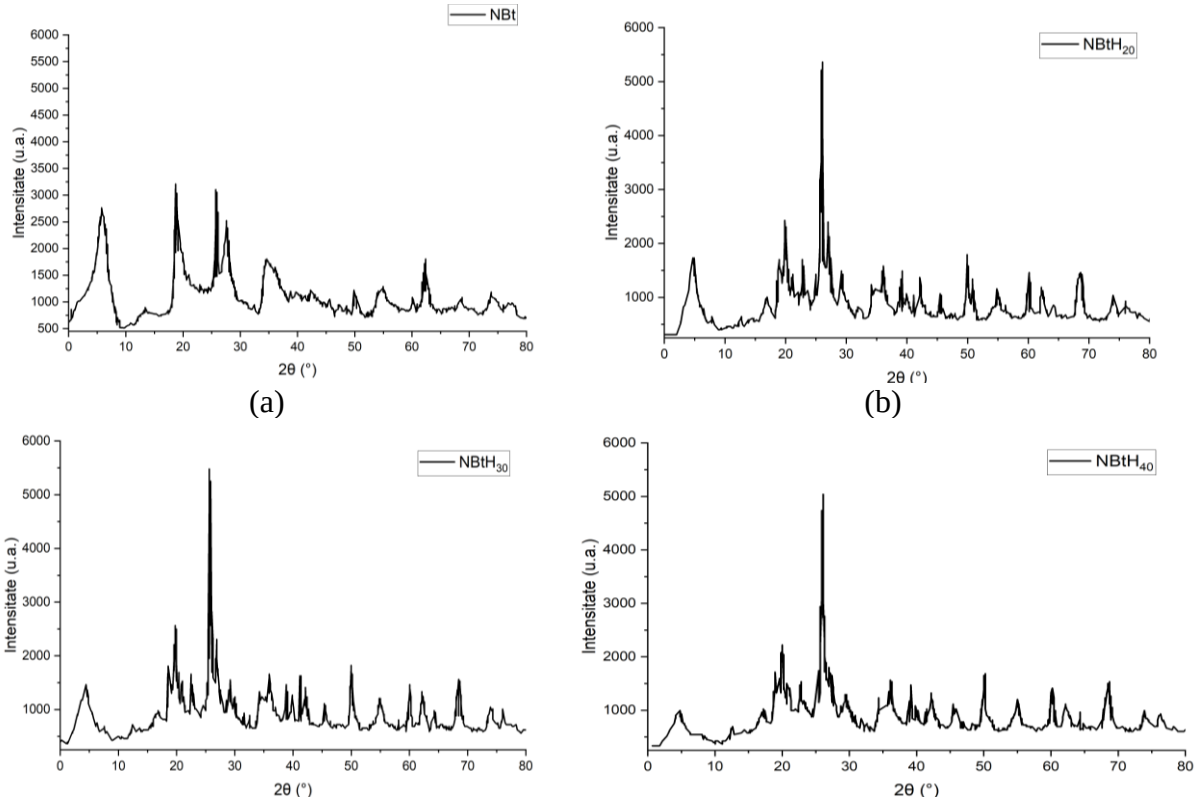


Fig. 5.11. Difractogramele DRX pentru BtB (a) impregnată cu dendrimeri Boltorn de generații $NBtH_{20}$ (a doua) (b), $NBtH_{30}$ (a treia) (c), $NBtH_{40}$ (a patra) (d) [21]

Intensitatea picurilor pentru montmorillonit (zona 5 θ) a scăzut semnificativ după modificare argilei cu dendrimerii Boltorn de generații diferite, însă intensitatea picurilor de cuarț a crescut odată cu impregnarea dendrimerilor. Această modificare este evidentă pornind încă de la proba argiloasă impregnată cu dendrimeri tip Boltorn de generație mică (**Fig. 5.11.b**). Un posibil motiv este agregarea dendrimerului în materialul aluminosilicat prin legături de hidrogen. De asemenea, se poate spune că bentonita favorizează dispersia dendrimerului, indiferent de numărul de generații.

Tabel 5.5. Compoziția mineralogică a probelor de bentonită impregnată cu dendrimeri de tip Boltorn

Probe de bentonită	Baroisit %	Cuarț %	Clinoclor %	Albit %	Dihidrogendisilicat de litiu %	Analbit %
NBt	96,96	-	-	-	-	-
$NBtH_{20}$	-	54,8	25,3	20,0	-	-
$NBtH_{30}$	-	8,03	-	-	92,0	-
$NBtH_{40}$	-	75,0	12,0	-	-	12,6

Rezultatele obținute în urma analizei DRX a NBt prezentate în **Tabelul 5.5.,** au arătat că materialul pe bază de argilă bentonitică este formată, preponderent, din baroisit și impurități. Compoziția mineralogică a barroisitului, conform literaturii de specialitate [98] este formată, în general, din SiO_2 (53,36 %), MgO (17,36 %), Al_2O_3 (7,90 %), CaO (7,41 %), FeO (5,80 %) și NaO (3,84 %), iar formula chimică este redată de **Ecuația 5.5.**

$$[NaCa][(Mg, Fe^{2+})_3Al_2](Si_7Al)O_{22}(OH)_2 \quad \textbf{5.5.}$$

Albitul și analbitul fac parte din grupa mineralelor feldspat (seria plagioclaze); albitul este asociat cu muscovit, cuarț, fiind un tectosilicat. Formula chimică a analbitului [99] este redată mai jos în **Ecuația 5.6:**

$$Na_{1.0\text{-}0.09}Ca_{0\text{-}0.1}Al_{1.0\text{-}1.1}Si_{3.0\text{-}2.9}O_8 \quad \textbf{5.6.}$$

Prin modificarea chimică a argilei bentonitice cu dendrimeri, au rezultat și alți compuși minerali precum: clinoclor, cuarț, dihidrogendisilicat de litiu. Ultimul compus menționat anterior a fost găsit preponderent în $NBtH_{30}$.

5.3.2.1.6. Spectroscopie în infraroșu cu transformată Fourier (FTIR)

Analizele prin spectroscopia FTIR prezintă modificările structurii chimice a argilelor după diferite procese de modificare chimică [41]. Spectrele FTIR au fost înregistrate pe un spectrometru Agilent Technologies Cary 630 FTIR. Conform analizei FTIR, fiecare maxim spectral este asociat unei anumite vibrații specifice anumitor legături chimice prezente în moleculele din structura materialul analizat.

Efectele procesului de purificare al bentonitei sunt vizibile prin analiza FTIR în **Fig. 5.12.** și **Fig. 5.13.** Benzile de vibrație pentru Na-BtF1, Na-BtF2și Na-BtF3 sunt diminuate ca intensitate în intervalele următoarelor lungimi de undă: 3716 - 2800 cm^{-1}, 1751 - 1567 cm^{-1}, 1150 – 750 cm^{-1}.

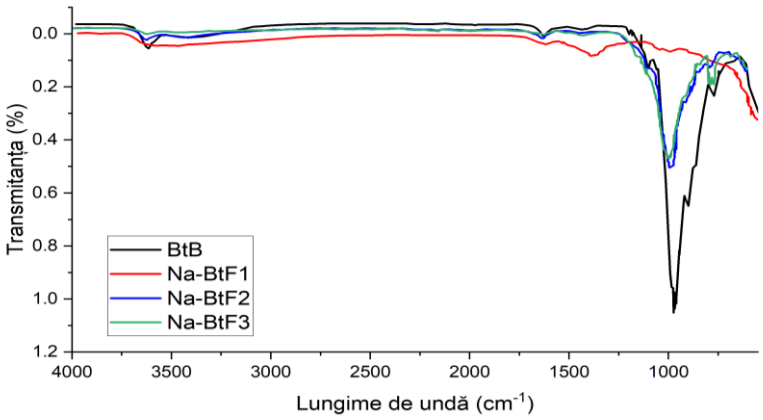


Fig. 5.12. Spectrele FTIR-ATR pentru BtB (a) și bentonitele purificate fracționat: Na-BtF1 (b), Na-BtF2 (c), Na-BtF3 (d)

În intervalul de 617 - 630 cm^{-1} și 780 - 795 cm^{-1}, zone specifice prezenței cristobalitului, se observă modificări majore pentru probele modificate chimic, prin diminuarea intensității picurilor. Cel mai vizibil spectru este la Na-BtF1, ceea ce înseamnă că prezența cristobalitului și a silicei cristalinei este mică. Această intensitate este diminuată concomitent cu creșterea concentrației ionilor de hidrogen, posibil din cauza transformării structurii tetraedrice a BtB.

Același aspect este vizibil și în cazul Na-BtF2. Pentru Na-BtF3, în zona cristobalitului, pot fi observate vârfuri triple la 798 cm^{-1}, 792 cm^{-1} și 781 cm^{-1}, ceea ce ar

putea sugera creșterea impurităților din această probă, în raport cu volumul scăzut de ioni de sodiu.

Zona intervalului de 3716-2800 cm^{-1} evidențiat în **Fig. 5.13 c** corespunde diminuării prezenței moleculelor de apă din structura argilei [100].

Diminuarea intensității din jurul zonei de 3600 cm^{-1} pentru Na-BtF1 indică diminuarea capacității de absorbție interstrat; de asemenea, se observă o deformare a lungimii de undă. O posibilă explicație este dizolvarea straturilor octaedrice ce au avut loc în timpul procesului de purificare a bentonitei sodice brute (prin intermediul ionilor de sodiu). Scăderea intensității benzii în zona de 3724-3523 cm^{-1} corespunde vibrației de deformare a grupărilor -OH [35].

Curbele de absorbție pentru Na-BtF3 și Na-BtF2 în intervalul de 755 - 673 cm^{-1} (**Fig. 5.12**) corespunde modurilor de vibrație ale SiO_4; cele cinci intensități ascuțite ale benzii de absorbție cu maxime la 746 cm^{-1}, 728 cm^{-1}, 695 cm^{-1}, 694 cm^{-1}, 674 cm^{-1} reprezintă o caracteristică a mineralului montmorillonit silicat stratificat [100]. Se observă că au loc deplasări ale benzilor de vibrație de întindere specifice siloxanului (Si-O-Si) de la 984 cm^{-1} la 894 cm^{-1}, aceste rezultate fiind prezentate în **Fig. 5.13 a** [66].

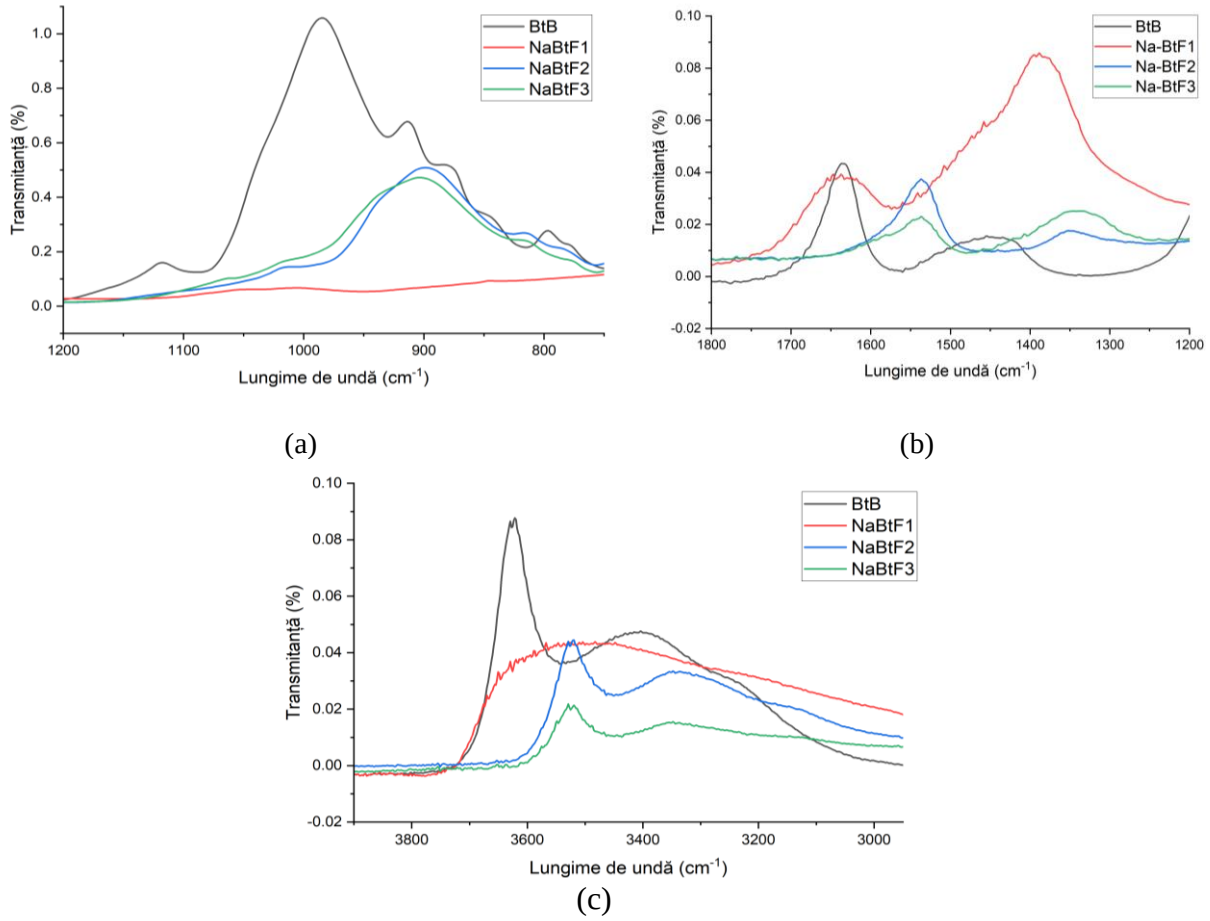


Fig. 5.13. Spectrele FTIR pentru BtB și bentonitele purificate fracționat (Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3), la diferite lungimi de undă: 1200 cm^{-1} - 750 cm^{-1} (a), 1800 cm^{-1} - 1200 cm^{-1}(b), 4000 cm^{-1} – 2950 cm^{-1} (c)

Cele trei probe de bentonite rezultate din procesul de purificare al BtB (Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3) prezintă picuri de intensitate diferite de cel al materiei prime. Aceste maxime sunt evidențiate în intervalul de 3640 - 3610 cm^{-1}, aceasta zonă fiind caracteristică prezenței

grupărilor hidroxil. Vibrațiile ale BtB în jurul 3420 cm^{-1}, sunt grupări OH implicate în legăturile H_2O-H_2O. Intervalul de 3416 – 3127 cm^{-1} este zona atribuită vibrației de încovoiere a moleculelor de H_2O.

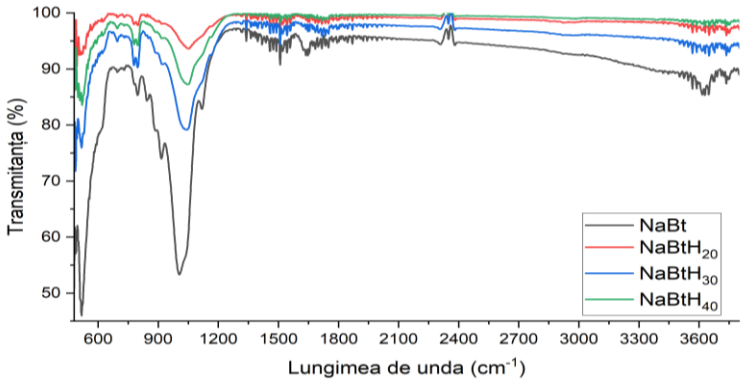


Fig. 5.14. Rezultatele analizei FTIR pentru probele de BtB impregnată cu dendrimeri Boltorn de generații (a) a doua, (b) a treia, (c) a patra [21]

Impregnarea soluțiilor dendritice în NBt a condus la modificarea structurii probelor argiloase, prin creșterea intensității benzii în intervalul de 3628 - 3633 cm^{-1}; această zonă este atribuită prezenței vibrațiilor legăturilor de tip hidoxil (**Fig. 5.14**). Benzile cuprinse în intervalul 3611 - 3856 cm^{-1} sunt caracteristice vibrațiilor de întindere ale grupărilor OH (**Tabel 5.6**) [101]. Celelalte benzi s-ar putea să se fi schimbat din cauza prezenței diferitelor grupări structurale ale NBt; de exemplu, benzile din intervalul de 921 - 1047 cm^{-1} se datorează vibrațiilor grupărilor Si-O-Si [21, 101].

Tabel 5.6. Atribuirea benzilor FTIR pentru proba de NBt modificată [51, 101, 102]

NBt (cm^{-1})	**$NBtH_{20}$ (cm^{-1})**	**$NBtH_{30}$ (cm^{-1})**	**$NBtH_{40}$ (cm^{-1})**	**Tipul de vibrație**
517	557	518	521	Întinderea Al-O-Si
	648		627	Îndoirea grupării OH
694		696	698	Cuarț
	712			Silice liberă sau amorfă
			785	(Al, Mg)-O-H
		790		Întinderea grupării Si-O Întinderea grupării Si-O-Al
801 843	810			Îndoirea Al-Mg-OH
881	895	885	879	Îndoirea Al-Fe-OH
921		922	912	Îndoirea Al-Al-OH
1005	1059	1028	1047	Întinderea Si-O-Si, Si-O (silice și cuarț) Întinderea Si-O (în interiorul planului)
1119	1196		1165	Întinderea Si-O (în afara planului)
1339		1362	1360	Întinderea CO_3 (calcit și dolomit)
1638	1655	1656	1647	Îndoirea OH (hidratare)
			3353	Întinderea OH (hidratare)

Se poate evidenția faptul că în zona benzii de 1010 cm^{-1} (vibrația Si–O care se întinde în afara planului), au avut loc schimbări majore. Maximul de bandă menționat anterior se

schimbă la un număr mult mai mare odată cu modificarea NBt cu fiecare tip de generație de dendrimer Boltron (până la: 1043 cm^{-1} pentru $NBtH_{20}$, 1047 cm^{-1} pentru $NBtH_{30}$ și 1057 cm^{-1} pentru $NBtH_{40}$).

5.3.2.2. Caracterizarea montmorillonitului natural și a celui modificat chimic prin stâlpuire MtPILC

Montmorillonit Alfa Aesar a fost caracterizat prin DRX și TPD, acestea fiind publicate în literatura de specialitate [33, 51]. Această materie primă a fost folosită în prepararea absorbanților MtM și MtPILC, metodă prezentată în PE3A.

5.3.2.2.1. Caracteristicile de adsorbție și de structură

În **Fig. 5.15** sunt prezentate izotermele de adsorbţie-desorbţie a azotului pentru montmorillonitul brut (**MtB**), cel schimbat ionic (**MtM**) și cel stâlpuit (**MtPILC**). Conform clasificării IUPAC, cele trei izoterme sunt de tip IV, indicând prezența mezoporilor în structura celor trei probe de montmorillonit analizate.

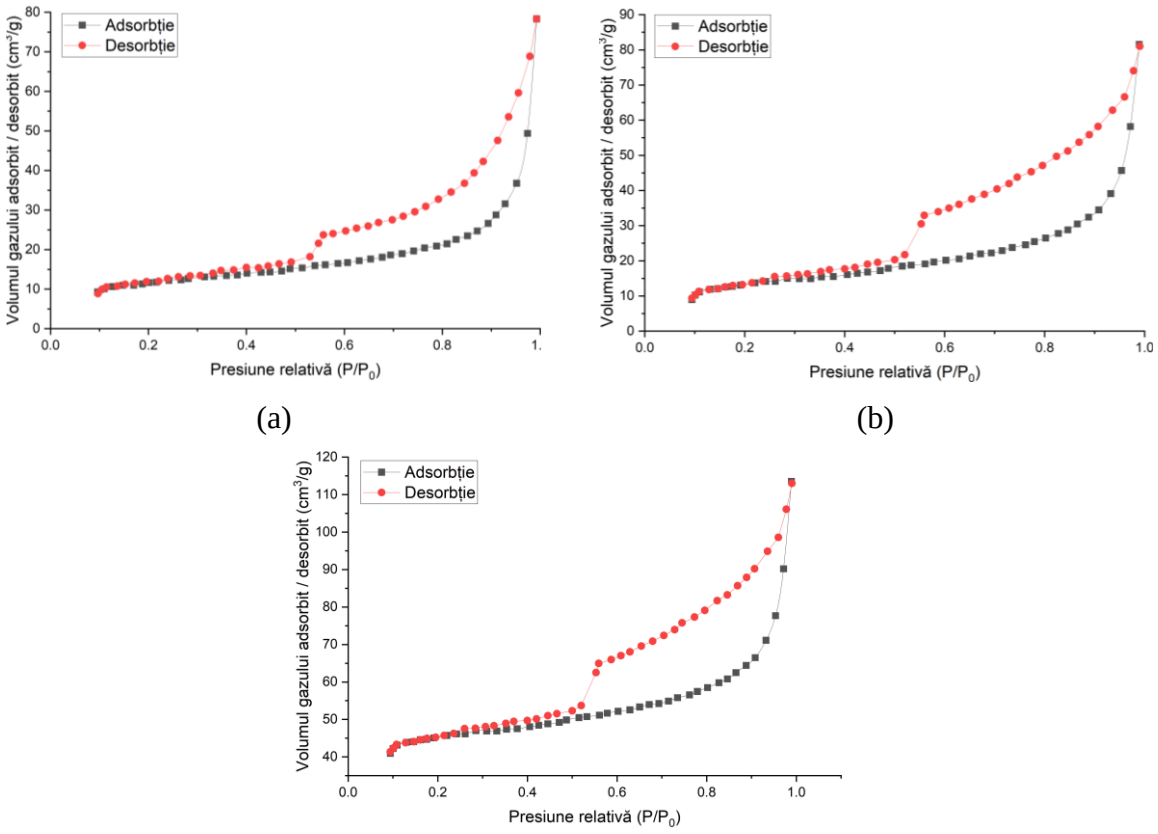


Fig. 5.15. Izotermele de adsorbţie a azotului pentru probele: MtB (a) MtM (b), MtPILC (c)

Distribuțiile volumului porilor, calculate după metoda BJH, sunt situate în jurul valorii de 18 - 19 Å (**Fig. 5.15**). Pe izotermele probelor de montmorillonit sunt prezente două zone care indică două tipuri de pori: micropori și mezopori. Materialele absorbante cu porii mici (prima zonă a izotermelor până la începutul histerezisului), pot fi inactivi, dacă suprafața internă a lor va fi inaccesibilă faţă de moleculele cu dimensiuni mari ale adsorbatului.

Zona a doua este cuprinsă între 0,35 - 1,00 și corespunde mezoporilor (aici are loc absorbția cea mai mare a adsorbatului).

Porii de tranziție ai montmorillonitului prezintă o capacitate ridicată de adsorbție față de moleculele azotului (**Tabel 5.7.**). Procesul de modificare chimică a MtB cu agentul de stâlpuire cu ioni de cupru și de zinc a condus la mărirea suprafeței specifice. Izotermele azotului în cazul probelor de montmorillonit indică tipul de histerezis al condensării capilare (prezintă caracter neomogen a structurii poroase a montmorillonitului).

Tabel 5.7. Analizele texturale ale probelor de montmorillonit

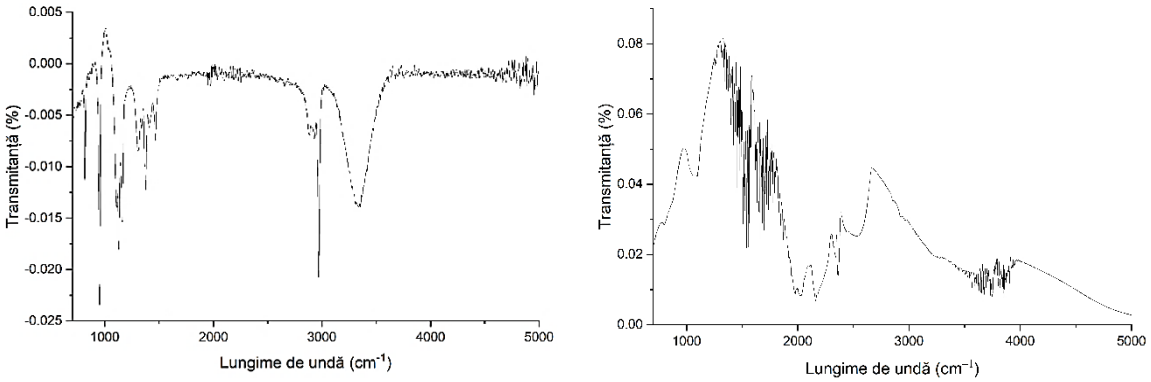
Materialul absorbant	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volumul total al porilor ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Diametrul porilor (Å)
MtB	29,99	0,114	19,2
MtM	36,77	0,112	19,20
MtPILC	189,00	0,117	19,40

În zona P/P_o mai mare de 0,85 – 0,9 mm, ramurile izotermelor adsorbției (**Fig. 5.15.**) se ridică brusc, ceea ce indică mărirea volumelor mezoporilor în probele de montmorillonit. Analizând izotermele probelor de montmorillonit se poate constata, că volumul principal de adsorbție a azotului (aproximativ 90 %) revine porilor de tranziție. Un procent de 5 -10 % din volumul moleculelor de azot este adsorbit până la punctul începerii histerezisului (formarea stratului monomolecular pe suprafața absorbanților).

5.3.2.2.2. Analiza prin spectroscopia FTIR

Analiza prin spectroscopia IR prezintă modificările structurii chimice a montmorillonitului, după procesul de intercalare cu agenți de stâlpuire micști cu ioni de Zn^{2+} și Cu^{2+}. În funcție de variațiile numărului de undă, sunt evidențiați cationii liberi și cei din spațiul interlamelar, ca urmare a interacțiunilor ce au avut loc în matricea smectitică.

Analiza FTIR pune în evidență, în general, tendința de modificare a intensității și lărgimii benzilor de absorbție pentru probele argiloase de tip montmorillonit.



(a) (b)

Fig. 5.16. Rezultatele analizei FTIR pentru (a) MtB și (b) MtPILC

În **Fig. 5.16.a.** este prezentat rezultatul analizei FTIR corespunzător materiei prime. Conform analizei FTIR, fiecare maxim spectral este asociat unei anumite vibrații, specifice

unor legături chimice prezente în moleculele din materialul analizat. Aceste molecule pot avea diferite tipuri de mișcări de vibrație, precum cea de întindere și deformare de-a lungul legăturii chimice. Măsurătorile au furnizat dovezi ale modificării structurii MtB prin adaos de ioni de zinc și cupru; acest aspect este vizibil prin modificarea intensității benzilor de adsorbție în intervalul lungimilor de undă de 550 – 5000 cm^{-1} (**Fig. 5.16**).

Tabel 5.8. Benzile de vibrație de tip FTIR pentru montmorillonit

Maxima de adsorbție (cm^{-1})	**Banda de vibrație**	**Referințe**
3697	Întinderea grupării -OH	[51, 103, 104]
3623		
3440	Întindere grupării O-H (hidratare)	[51, 105]
1639		
1113	Întindere grupării Si-O (în afara planului)	[51, 104-110]
1035	Întindere grupării Si-O (in interiorul planului)	
915	Banda de îndoire AlAlOH	[35, 51]
875	Banda de îndoire AlFeOH	
836	Banda de îndoire AlMgOH	
692	Cuarț	[51, 104, 111]
529	Banda de îndoire Si-O	

Banda de absorbție la 3633 cm^{-1} corespunde întinderii cationilor și grupărilor hidroxil din foaia octaedrică. Se observă o intensitate a picului de adsorbție în jurul lungimii de undă de 3100 cm^{-1}, zonă atribuită prezenței moleculelor de apă adsorbită pe suprafața montmorillonitului, confirmată de banda de deformare în jurul lungimii de undă de 1700 cm^{-1} (**Tabel 5.8**) [51]. Banda de adsorbție din jurul lungimii de undă 810 cm^{-1} este caracteristică vibrațiilor de tip -Si-O în diferite forme modificate de silice, respectiv vibrațiilor Si-O-Al în silicați lamelari și (Al, Mg)-OH [35].

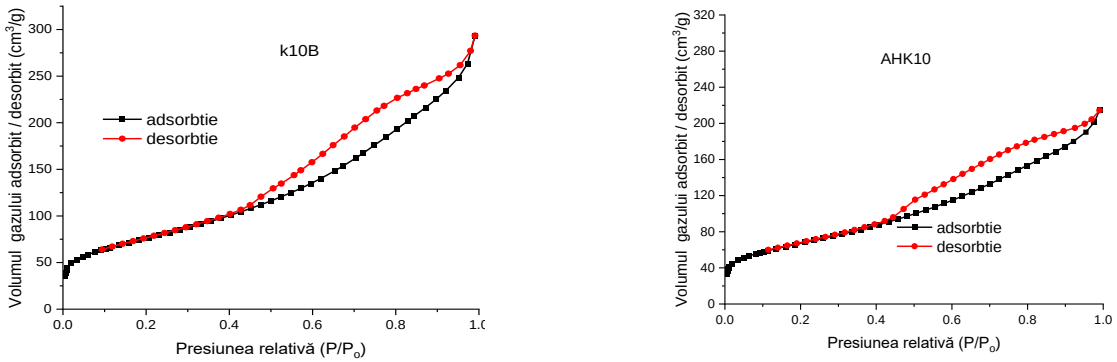
5.3.2.3. Caracterizarea montmorillonitului comercial K10 și a celor modificate

Montmorillonitul K10 comercial brut a fost caracterizat prin metoda FTIR și TPD pentru determinarea bazicității de suprafață, fiind publicat în literatura de specialitate [41, 67, 89]. Această materie primă a fost folosită în prepararea următorilor absorbanți: AHK10, $K_{10}CD_1$, $K_{10}CD_{1.25}$, $K_{10}CD_{1.5}$, $K_{10}CD_{1.75}$, $K_{10}CD_2$, $k_{10}CD_{1.5}$, $AHK10Zr_{0.05}$, $AHK10Zr_{0.075}$, $AHK10Zr_{0.1}$, $AHK10Zr_{0.125}$, $AHK10Zr_{0.15}$, $AHK10Zr_{0.175}$, $AHK10Zr_{0.2}$, $CDZ_{0.05}$, $CDZ_{0.075}$, $CDZ_{0.1}$, $CDZ_{0.125}$, $CDZ_{0.15}$. Acești absorbanți au fost preparați conform protocoalelor de lucru PE4A, PE5A, PE6A și PE7A.

5.3.2.3.1. Determinări experimentale ale distribuției mărimii porilor, izotermelor de adsorbție-desorbție și a suprafeței specifice

Caracterizare texturală a montmorillonitului comercial K10 s-a realizat prin determinarea suprafeței specifice (utilizând metoda BET) și distribuția mărimii porilor (prin calculul BJH). Pentru determinarea acestora este necesară obținerea izotermelor de adsorbție-desorbție a azotului. Din acestea se calculează mărimea și distribuția mărimii porilor [35].

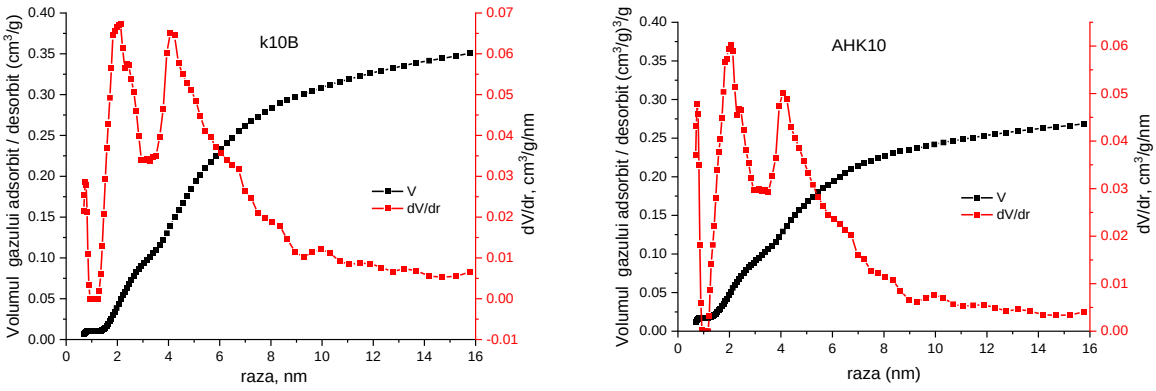
Analizele de adsorbție-desorbție a azotului pentru $k_{10}B$ și AHK10 raportate în **Fig. 5.17.** sunt de tip IV conform clasificării IUPAC. Curba prezintă o buclă de histerezis H3, indicând o structură mezoporoasă formată din porii îngustați. Acest tip de histerezis este asociat cu fenomenele de blocare a porilor și condensarea vaporilor în capilarele mezoporoase, respectiv prezența porilor interstițiali datorită agregatelor de particule dintre lamelele structurii materialului argilos. Datorită formării mezoporilor are loc o scădere a înălțimii curbelor de distribuție a mărimii porilor în zona microporoasă.



(a) (b)

Fig. 5.17. Izoterma de adsorbție- desorbție a azotului (metoda BET) pentru montmorillonit K10 brut ($Kk_{10}B$) (a) și cel modificat prin schimb ionic (AHK10) (b)

Curbele de distribuție prezentate în **Fig. 5.18** prezintă două maxime la 2,35 nm și 4,41 nm. Din analiza datelor prezentate anterior, se constată că aria curbei de distribuție a mărimii porilor scade odată cu modificarea chimică prin procesul de schimb ionic în structura montmorillonitului K10.



(a) (b)

Fig. 5.18. Curba de distribuție a mărimii porilor pentru probele $k_{10}B$ (a) și AHK10 (b)

Transformările majore induse de modificarea chimică a argilei de tip montmorillonit K10, prin procesul de schimb ionic, sunt următoarele:

- suprafața specifică s-a diminuat până la valoarea de 241 $m^2 \cdot g^{-1}$ pentru AHK10, comparativ cu proba inițială $k_{10}B$ care a avut valoarea de 272 $m^2 \cdot g^{-1}$.

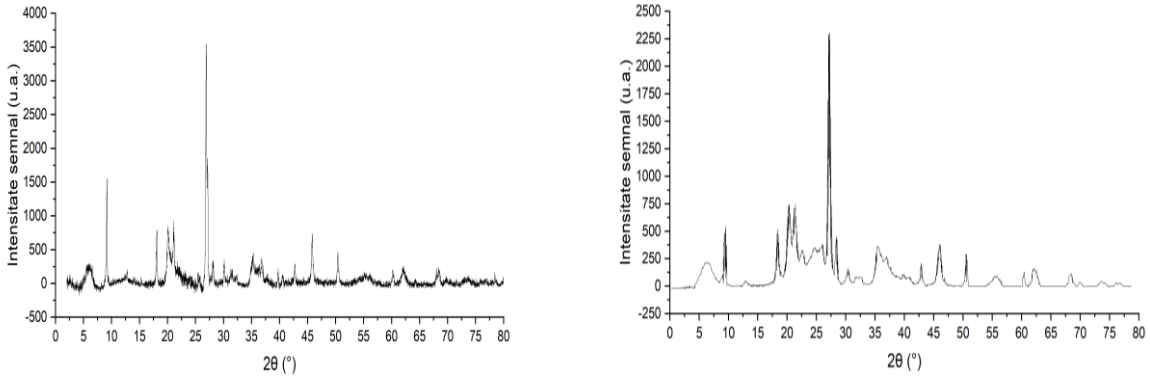
- dimensiunea volumului porilor pentru montmorillonit K10 a scăzut de la 0,454 $cm^3 \cdot g^{-1}$ la 0,332 $cm^3 \cdot g^{-1}$ pentru AHK10.

Conform literaturii de specialitate, modificarea chimică a montmorillonitului K10 afectează volumul mezoporilor și a suprafeței specifice a argilei obținute, rezultând o diminuarea a acestora. Această informație indică faptul că a avut loc procesul de schimb cationic cu ionii de sodiu a materialului $k_{10}B$ [91].

5.3.2.3.2. Determinarea proprietăților structurale și texturale prin analiza DRX

Rezultatele obținute, din punct de vedere mineralogic, sunt în conformitate cu literatura de specialitate, având ca și componenți majoritari montmorillonit, urmat de cuarț și alte elemente (cristobalit, albit, clinoclor, ilit, feldspat etc.) [53, 92, 100]. Din literatura de specialitate s-a constatat că introducerea de cationi specifici în structura argilelor este o metodă eficientă, îmbunătățind proprietățile de adsorbție [67, 72, 89].

Proba de montmorillonit K10 prezentată în **Fig. 5.19.a** este utilizată pentru gradul său ridicat de gonflare în soluțiile apoase, caracter slab acid, o bazicitate Lewis crescută.



(a) (b)

Fig. 5.19. Difractogramele DRX pentru probele de montmorillonit brut K_{10} ($k_{10}B$) (a) și cel modificat cu soluție de β-CD de concentrație 1,5 % (b)

S-a constatat că încorporarea soluției organice de β-ciclodextrină în structura argilelor de tip montmorillonit K10 influențează valorile distanței bazale a noilor structuri, acest rezultat fiind evidențiat în **Fig. 5.19.a.b**. Tot aici se observă cum nivelul cristobalitului și a cuarțului a scăzut, în urma modificării chimice a materiei prime. Modificarea chimică a produs o ușoară creștere și deplasare a distanței bazale d_{001}; aceste observații indică faptul că a avut loc o compactare a structurii argilei K_{10} datorită eliminării unei mari varietăți de specii tip sandwich voluminoase [41, 112, 113].

Procesul de modificare chimică a absorbantului AHK10 cu soluții de β-CD și de zirconiu a dus la scăderea bruscă a intensității picului d_{001} DRX în jurul zonei de 5 grade (2-theta, **Fig. 5.20.a.**), iar prin creșterea conținutului ionilor de zirconiu în argilă are loc o modificare a picului în această zonă.

Din punct de vedere mineralogic, structura cristalină a materiei prime a suferit modificări majore la modificarea chimică cu β-CD și $ZrCl_4$. În **Fig. 5.20.b** se observă cum nivelul de montmorillonit a scăzut semnificativ (în zonele de 5, 25, 32 și 50 grade).

În zona de 28 grade (2-theta), se observă apariția unui pic de intensitate ridicată în zona caracteristică prezenței cuarțului și albitului, iar la 26,5 grade intensitatea picului a scăzut (zonă caracteristică prezenței cristobalitului). Difractograma din **Fig. 5.20.c** pentru proba de argilă $CDZ_{0.1}$ indică prezența elementelor precum: feldspat, analbit și clinoclor printr-o creștere, respectiv lărgire a picului în zona de 23-25 grade. Pentru proba argiloasă

$CDZ_{0.125}$ (**Fig. 5.20.d.**) nivelul cuarțului a crescut în zona de 2θ- 46 grade, comparativ cu probele $CDZ_{0.05}$, $CDZ_{0.075}$, $CDZ_{0.1}$ și $CDZ_{0.15}$.

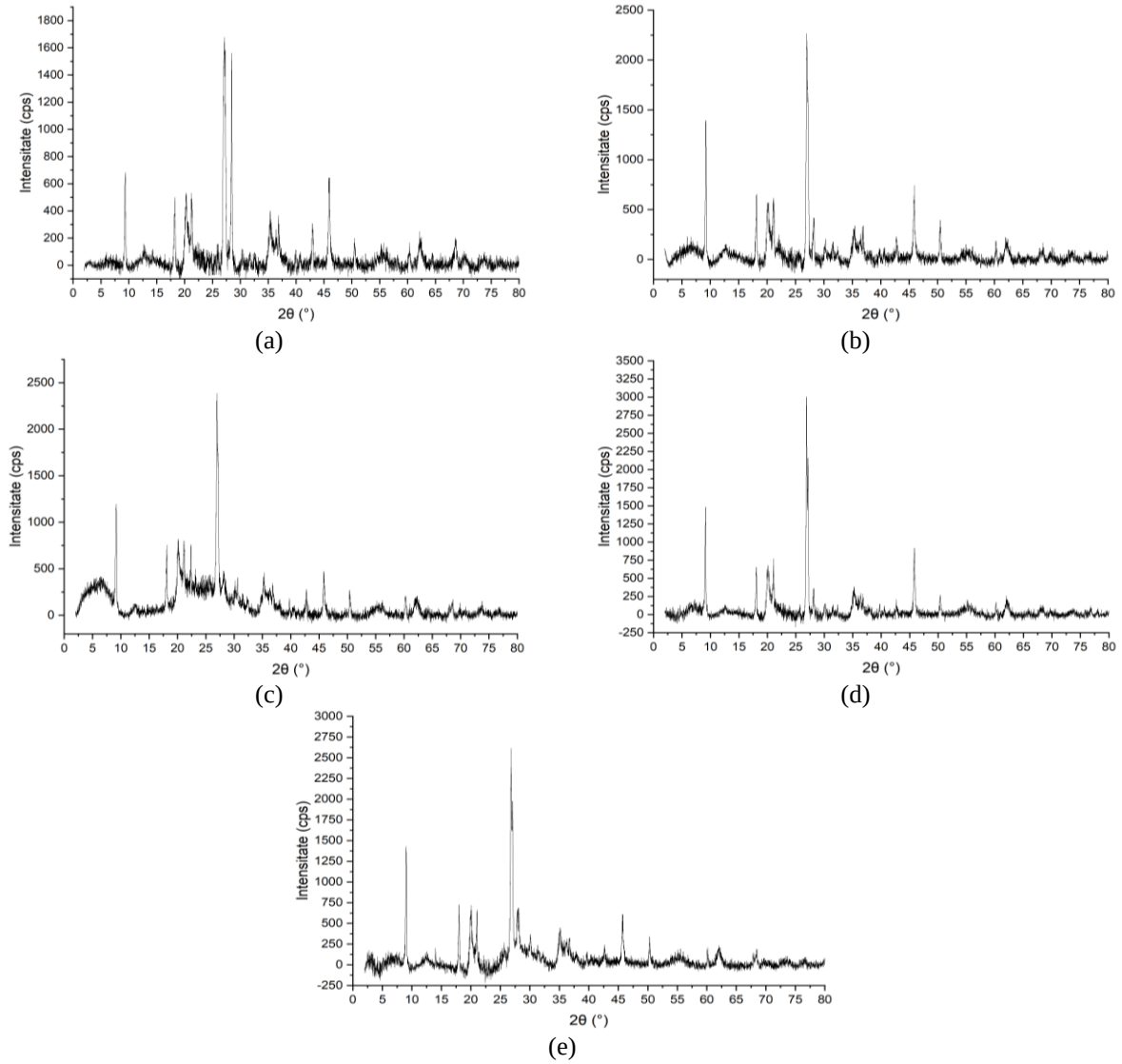


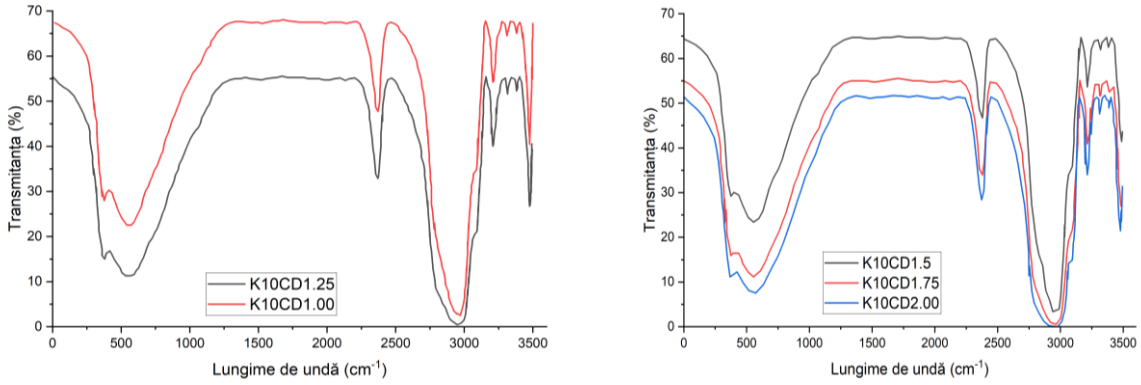
Fig. 5.20. Difractogramele DRX pentru probele de montmorillonit AHK10 impregnat cu β-$CD_{1.5}$ în raport cu concentrația de ionilor de zirconiu adăugată: 0.05 M ($CDZ_{0.05}$) (a), 0.075 M ($CDZ_{0.075}$) (b), 0.1 M ($CDZ_{0.1}$) (c), 0.125 M ($CDZ_{0.125}$) (d), 0.15M ($CDZ_{0.15}$) (e)

Pe baza observațiilor menționate anterior, s-a constatat că modificarea materialului argilos de tip montmorillonit K10 cu soluții de β-ciclodextrină și de ioni de zirconiu a condus la modificarea structurală a materiei prime prin apariția de noi elemente precum: albit, analbit, clinoclor, respectiv creșterea cristobalitului și scăderea conținutului de montmorillonit.

5.3.2.3.3. Analiza FTIR

În **Fig. 5.21** sunt prezentate rezultatele referitor la gradul de modificare al montmorillonitului K10, din punct de vedere structural, survenite prin diferite procese chimice și anume: cel de schimb ionic (cu cationii de sodiu) și cel de impregnare cu soluții de

beta-ciclodextrină de concentrații diferite. Se observă că spectrele analizei FTIR conțin benzi caracteristice argilei cationice (montmorillonit).



(a) (b)

Fig. 5.21. Spectrele FTIR pentru probele AHK10 impregnat cu soluții de β-ciclodextrină de concentrații diferite: 1 % ($K_{10}CD_1$), 1.25 % ($K_{10}CD_{1.25}$) (a) și 1.5 % ($K_{10}CD_{1.5}$), 1.75 % ($K_{10}CD_{1.75}$), 2 % ($K_{10}CD_2$) (b)

Din spectrele analizei FTIR din **Fig. 5.21** se observă că forma benzilor de adsorbție sunt specifice prezenței β-CD în structura poroasă a argilei cationice[114], respectiv de prezența anumitor intensități ale picurilor în jurul lungimilor de undă de 1150 - 1040 cm^{-1}, 2340 - 2850 cm^{-1}, 3510 - 3280 cm^{-1} zonă atribuită prezenței β-ciclodextrinei [115]; aceste rezultate indică faptul că a avut loc impregnarea materialului argilos de tip montmorillonit cu β-CD, prin modificarea structurii acestuia, informație dată de literatura de specialitate [114-118].

Analizele FTIR au pus în evidență tendința de modificare a intensității și lărgimii benzilor de adsorbție în cazul AHK10 modificată cu β-ciclodextrină comparativ cu materia primă (montmorillonit K10). Astfel, benzile FTIR sunt reduse ca și intensitate pentru lungimile de undă între 3082 cm^{-1} și 3204 cm^{-1}, ceea ce corespunde vibrațiilor de întindere a grupării hidroxil a apei, respectiv prezenței oligozaharidelor de tip β-CD.

Capitolul 6. CONTRIBUȚII PRIVIND EFICACITATEA UTILIZĂRII MATERIALELOR ARGILOASE PENTRU ÎNDEPĂRTAREA UNOR POLUANȚI DIN VIN

În acest capitol, este prezentată partea experimentală de testare a eficienței absorbanților preparați în cadrul prezentei teze de doctorat, pe vinurile selecționate. Obiectivele urmărite au fost:

- determinarea principalilor parametri ai vinurilor selecționate;
- studiul reținerii **poluanților** de tip *ftalați*, **DBP** și **DEHP,** pe următorii absorbanți: NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$, MtB, MtM, MtPILC;
- studiul reținerii **contaminanților** responsabili de instabilitatea vinului:
  - ✓ reținerea *compușilor proteici* responsabili de *casarea proteică* pe următorii absorbanți: BtB, Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3, NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$, MtB, MtM, MtPILC, k10B, AHK10, K10β-CD;
  - ✓ reținerea *compușilor polifenolici* responsabili de *casarea oxidazică* pe următorii absorbanți: BtB, Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3, NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$, MtB, MtM, MtPILC;
  - o studiul reținerii pe absorbanții: NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$, MtB, MtM, MtPILC a compușilor prezenți în vinul alb Aligoté;
  - o studiul reținerii pe absorbanții: BtB, Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3, a compușilor prezenți în vinul alb Sauvignon Blanc; tot aici s-a făcut o comparație argilei autohtone cu absorbanții argiloși de origine asiatică și americană (BtC și BtN);
  - o studiul reținerii pe absorbanții: MtB, MtPILC, k10B, AHK10, K10β-CD, a compușilor prezenți în 4 vinuri locale (două roșii: VRM și VRD, și două albe: VAM și VAD) din arealul județului Bacău.

6.1. Caracterizarea vinurilor selecționate

Vinurile utilizate pentru analiza experimentală au fost produse în același an și depozitate la Secția de Microvinificație a UTM (Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău) din Republica Moldova. Vinurile au fost obținute din 2 soiuri europene de struguri: Aligoté și Sauvignon Blanc și 4 soiuri autohtone: Viorica, Alb de Onițcani, Fetească Albă și Fetească Regală. Pe lângă aceste vinuri au mai fost testate patru tipuri de vin locale din arealul județului Bacău, România.

6.1.1. Aparatura și metodele utilizate pentru determinarea principalilor parametri ai vinurilor selecționate

a). Determinarea conținutului de alcool etilic

Conținutul de alcool etilic a fost determinat conform metodei standardizate de distilare simplă, prezentate în ***STAS 6182/6-70*** și ***OIV-MA-AS312-01B***.

Modul de lucru: Se introduc 200 mL probă de vin într-un balon cotat și se aduce la temperatura de 20 ℃. Proba de vin se transferă în camera de distilare, se clătește de 2-3 ori balonul cu apă distilată. Se adaugă 3 picături de fenolftaleină și 1,5 mL soluție de hidroxid de calciu de concentrație 2 M, pentru neutralizare, în camera de distilare a distilatorului. Se închide camera și se introduc în balonul de colectare a distilatului 10 mL apă distilată pentru evitarea pierderilor de alcool etilic. Balonul cu distilat se termostatează și se aduce la semn cu apă distilată; se plasează balonul în poziție orizontală, se toarnă distilatul, alcoolmetrul se introduce cu atenție în recipient împreună cu termometrul. Valoarea temperaturii se citește la

un minut de la agitarea lichidului. Se îndepărtează termometrul și se citește concentrația alcoolică după menisculul inferior al alcoolmetrului.

b). Determinarea acidității totale

Această determinare, s-a efectuat conform metodei potențiometrice standardizate prezentată în ***OIV-MA-AS313-01***, prin titrarea probelor de vin cu o soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 0,1 N, iar valorile rezultatelor obținute sunt exprimate în g/L acid tartric.

Modul de lucru: Această metodă presupune folosirea unei soluții alcaline de hidroxid de sodiu (NaOH) de concentrație 0,1 N. Cu această soluție se titrează proba de vin, în prezența indicatorului albastrul de bromtimol și se compară cu o soluție etalon de colorare. Metoda de lucru constă în introducerea unei probe de vin (10 mL) într-un pahar Erlenmeyer, se adaugă 30 mL apă distilată și se aduce la temperatura de 20 ℃. Conținutul din pahar se titrează cu soluția de NaOH, până la obținerea unei nuanțe de verde spre albastru. Această nuanță se menține aproximativ 15-20 de s și se compară cu etalonul de culoare. La final se determină conținutul acidității totale, conform ecuației 6.1:

$$AT = V_1 \cdot 0,75 \qquad \textbf{(6.1.)}$$

unde: AT - reprezintă aciditatea totală, exprimată în gram per litru acid tartric, iar V_1- este volumul soluției de NaOH de concentrație 0,1 N folosit în timpul titrării, mL.

c). Determinarea acidității reale / pH-ului

pH-ul a fost determinat conform metodei standardizate, prezentată în ***OIV-MA-AS313-15*** prin folosirea unui pH-metru model WTW Multi 9630 IDS. **Modul de lucru:** este făcut prin utilizarea unui *p*H-metru ce trebuie calibrat cu o soluție etalon *p*H 7 la temperatura de 20 ℃. Pentru acuratețea rezultatelor, determinarea s-a efectuat în triplicat, iar valoarea finală rezultă din media celor trei citiri. Determinările se repetă astfel încât diferența să nu depășească 0,10 unități.

d). Determinarea conductivității electrice

Această determinare se face folosind același aparat, și anume *p*H-metrul WTW Multi 9630 IDS folosit și pentru determinarea pH-ului. Valorile rezultatelor obținute sunt exprimate în µS / cm.

Modul de lucru: constă în menținerea probei de vin într-o baie de apă la temperatura de 20 ℃, apoi se clătește celula de conductivitate de două ori cu proba de analizat. Rezultatul este afișat pe ecranul aparaturii de măsurat conductivitatea electrică. Determinarea se realizează în triplicat, iar valoarea finală a conductivității electrice este media celor trei citiri.

e). Determinarea dioxidului de sulf total, liber și combinat

Această determinare s-a efectuat conform metodei standardizate prezentate în ***OIV-MA-AS323-04B***. Pentru aceste determinări, s-a folosit instalația de separare a dioxidului de sulf cu acțiune de barbotare cu aer de tip GlassChem SO_2. Metoda de lucru a constat în titrarea probelor de vin cu soluții de iod în mediu acid.

Modul de lucru: Într-un recipient se introduc 50 mL probă de vin peste care se adaugă 3 mL soluție amidon de concentrație 1% și 1 mL acid sulfuric (d=1,84, diluat 1:2), apoi se titrează cu soluție de iod de concentrație 0,02 N până la obținerea culorii de albastru-verde.

Într-un alt recipient se introduc 50 mL probă de vin, 1 mL soluție amidon, 1 mL acid sulfuric și 0,5 mL apă oxigenată de concentrație 10 %; după o agitare ușoară a recipientului și repaus timp de 5 min se titrează cu soluție de iod. Scopul acestei titrări este cel de

determinare a conținutului de iod care reacționează cu substanțele reducătoare din vin. Conținutul de dioxid de sulf liber din proba de vin se determină conform ecuației 6.2:

$$C_{SO2liber} = (V_1 - V_2) \cdot 0,64 \cdot 20 \quad \textbf{(6.2.)}$$

unde: $C_{SO2liber}$-reprezintă conținutul de dioxid de sulf liber, exprimat în mg/L; V_1-este volumul soluției de iod de concentrație 0,02 N utilizat la prima titrare (exprimat în mL); V_2- este volumul soluției de iod de concentrație 0,02 N utilizat la a doua titrare (exprimat în mL); iar valoarea 0,64 este cantitatea de dioxid de sulf ce corespunde la 1 mL soluție de iod 0,02N.

Modul de lucru pentru determinarea conținutului de dioxid de sulf total este următorul: într-un recipient se introduc 50 mL probă de vin și 10 mL soluție de NaOH de concentrație 0,01 N. Se amestecă și se lasă în repaus timp de 5 min, apoi se adaugă 3 mL soluție de amidon 1% și 1,5 mL soluție de acid sulfuric. Proba din recipient rezultată se titrează cu soluție de iod 0,02 N, sub agitare continuă, până la apariția culorii albastru-verde.

În continuare, soluția din recipient se alcalinizează cu 40 mL soluție de NaOH 0,01 N și se lasă în repaus timp de 5 min. După perioada de repaus, se adaugă 5 mL soluție de acid sulfuric, apoi se continuă titrarea cu soluție de iod de concentrație 0,02 N. Conținutul de dioxid de sulf total se calculează conform ecuației 6.3:

$$C_{SO2total} = (V_1 + V_2) \cdot 12,8 \quad \textbf{(6.3.)}$$

unde: $C_{SO2total}$ reprezintă conținutul de dioxid de sulf total, (exprimat în mg/L); V_1-este volumul soluției de iod de concentrație 0,02 N utilizat la prima titrare (exprimat în mL); iar V_2-este volumul soluției de iod 0,02 N utilizat la a doua titrare (exprimat în mL).

f). Determinarea zaharurilor reducătoare

Conținutul de zahăr s-a determinat conform metodei standardizate iodometrice și prezentată în **OIV-MA-AS311-01A**. Valorile rezultatelor experimentale sunt exprimate în g/L de zaharuri reducătoare.

Modul de lucru: principiul metodei se bazează pe relația directă dintre extractul sec total din vin și conținutul de zahăr total. Se utilizează un refractometru, iar proba de vin este analizată la temperatura de 20 ℃. Conținutul de zahăr se poate determina pe baza ecuației 6.4.:

$$C_z = \frac{Su \cdot 4,25}{4} - 2,5 \text{ g/L} \quad \textbf{(6.4.)}$$

unde: C_z reprezintă conținutul de zahăr din vin, iar *Su*-este substanța uscată a probei de vin.

g). Determinarea densității și a extractului sec total a vinurilor

Aceste determinări s-au efectuat conform metodelor standardizate prezentate în ***OIV−MA−AS2−01B*** și ***03B***.

Modul de lucru: constă în introducerea probei de vin în recipientul de sticlă de pe cântarul hidrostatic și introducerea electrodului pentru măsurarea temperaturii a probei de vin, volumului de alcool etilic, extractului sec total și a densității acestuia. Înaintea fiecărei determinări se reglează punctul zero al aparatului cu apă distilată.

h). Determinarea conținutului polifenolic

Probele de vin au fost filtrate printr-o membrană de 0,45 μm pentru analiza spectrofotometrică a următoarelor elemente: Indicele Polifenolic Total (IPT), nivelul de substanțe polifenolice, gradul de îmbunătățire a vinului alb - înainte și după efectuarea

testului de tip POM (testul de oxidare polifenolică pentru vinul alb) [119-122]. Analizele spectrofotometrice au fost efectuate utilizând un spectrofotometru și cuve de cuarț.

Pentru a putea determina anumiți compuși cinamici, polifenolici și flavonoizi se folosesc ecuațiile 6.4., 6.5 și 6.6. prezentate în literatura de specialitate [123-125].

La lungimea de undă de 280 nm are loc absorbția compușilor fenolici majoritari, iar intervalul de 300 - 320 nm este caracteristic substanțelor cinamice din diferite probe de vin [30]. Pentru înregistrarea valorii absorbanței la 280 nm conform ecuației 6.5, zonă specifică substanțelor polifenolice, se aplică un coeficient de corecție egal cu 4.

$$C_{SFT} = (d \cdot A_{280} - 4) \cdot 29.5 \quad \textbf{(6.5.)}$$

$$C_{SFC} = (d \cdot A_{320} - 1{,}4) \cdot 10 \quad \textbf{(6.6.)}$$

$$C_{SFF} = (d \cdot A_{280} - 4) - 2/3\,(d \cdot A_{320} - 1{,}4) \quad \textbf{(6.7.)}$$

unde: d -reprezintă gradul de diluție al probelor de vin alb; C_{SFT} - conținutul de substanțe polifenolice totale; C_{SFF} - conținutul de substanțe polifenolice cinamice; C_{SFF} - conținutul de substanțe flavonoide.

Coeficientul de corecție de 1,4 din ecuația 6.6, este utilizat pentru diferite probe de vin ce conțin substanțe hidroxicinamice, acestea fiind prezente la lungimea de undă de 320 nm [123, 124]. În vinurile albe, principalele substanţe fenolice sunt cele hidroxicinamice împreună cu esterii acestora. În general, în spectrele de absorbție caracteristice vinurilor albe se pot regăsi punți de inflexiune în intervalul lungimilor de undă de 290 - 350 nm [126].

6.1.2. Rezultate obținute privind determinările celor mai importanți parametri ai vinurilor selecționate

În **Tabel 6.1.** sunt sintetizate principalele rezultate ce au fost determinate pentru cele șase probe de vin alb analizate. ***Conform Hotărârii 512 / 2016*** și ***Legii Viei și Vinului***, limita maximă admisă pentru dioxidul de sulf total pentru vinul alb este de 200 mg / L. Observând valorile prezentate în **Tabelul 6.1,** conținutul de SO_2 total se situează între 43-73 mg / L, adică sub limita maximă a acestuia.

Tabel 6.1. Determinarea parametrilor fizico-chimici din probe de vin alb selecționate

Probe vin alb	Alcool etilic (% volum)	Densitate (g/cm^3)	Extract sec total (g/L)	Conductivitate, (mS/cm)	*p*H	SO_2 (mg/L)		
						Total	Liber	Molecular
Aligoté	13,16	0,9895	18,50	1,634	3,62	67,00	14,00	0,21
Alb de Onițcani	12,58	0,9915	20,20	1,563	3,06	43,00	8,00	0,43
Fetească Albă	12,00	0,9908	17,20	1,518	3,43	56,00	9,00	0,21
Fetească Regală	12,54	0,9913	20,60	1,512	3,36	59,00	10,00	0,27
Sauvignon Blanc	10,43	0,9908	17,70	1,464	3,31	73,00	15,00	0,46
Viorica	13,10	0,9911	20,60	1,835	3,11	60,00	11,00	0,52

6.2. Studiul reținerii poluanților de tip ftalați, de tip DBP și DEHP

În cadrul acestui subcapitol a fost studiată capacitatea de reținere a absorbanților: NBt, NBtH20, NBtH30, NBtH40, MtB, MtM, MtPILC. Poluații utilizați au fost DBP și DEHP. Materialul de studiu pentru acest tip de cercetare experimentală a fost un vin alb din soiul Aligoté.

6.2.1. Caracterizarea și "toxicitatea" poluanților ftalați de tip „model"

Autoritatea franceză pentru siguranța alimentelor (ANSES) a clasificat anumiți ftalați (DEHP, DnBP, BBP) în categoria celor cancerigene, mutagene, reprotoxice. Aceștia prezintă efecte adverse asupra sănătății consumatorului [127]. Totuși, unii ftalați, printre care DEHP și DBP prezentați în **Fig. 6.1**, pot fi prezenți că poluanți în industria vinicolă [128-136]. Masa moleculară pentru acești doi ftalați este mică (greutatea moleculară pentru DEHP de 390,57 g/mol și DBP de 278,34 g/mol) și se formează din reacția anhidridei ftalice cu alcooli liniari sau ramificați [127, 137].

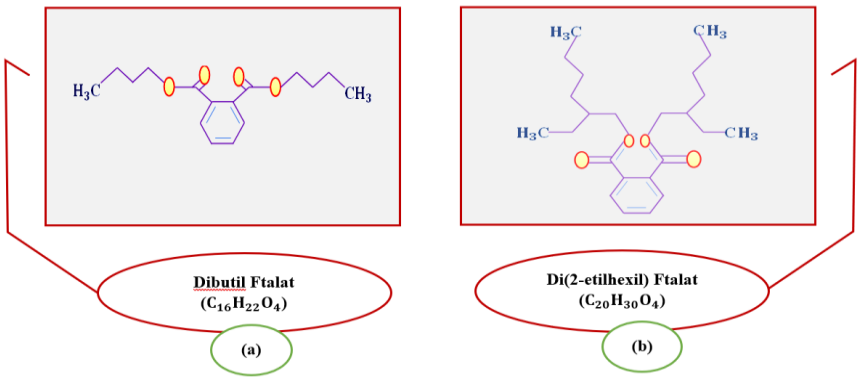


Fig. 6.1. Reprezentarea structurii chimice pentru ftalatul de tip di-butil (DBP) (a) și cel de tip di(2-etilhexil) (DEHP) (b)

Sub forma lor purificată ftalații se prezintă sub forma unor lichide organice vâscoase, transparente, volatilice, incolore, inodore, hidrofobe în condiții normale, insolubile în apă și cu o afinitate ridicată pentru soluțiile alcoolice [127].

6.2.2. Prepararea soluțiilor sintetice de poluanți „model"

În cadrul prezentei **teze de doctorat** au fost pregătite două soluții sintetice ftalice de: di-butil (DBP) și di(2-etilhexil) (DEHP).

Prepararea soluțiilor ftalice. Din fiecare soluție ftalică au fost prelevate câte 20 µL fiecare, la temperatura de 20 °C. Soluția prelevată a fost introdusă în câte un tub Eppendorf și amestecată cu soluție etanol de concentrație 70 %. Au rezultat două soluții ftalice de concentrație 2 % fiecare, apoi lăsate la imersat timp de 15 h la temperatura de 2 ℃.

Prepararea soluțiilor sintetice de poluanți. Au fost pregătite 17 probe de vin alb obținute prin filtrarea a câte 10 mL probă de vin. Eșantionul de probe de vin a fost preparat și pregătit pentru contaminare sintetică la temperatura de 19 ℃. Peste fiecare probă de vin alb s-a adăugat câte 20 µL soluție de DBP și 20 µL soluție de DEHP. După adăugarea soluțiilor ftalice în probele de vin, întregul eșantionul a fost agitat cu ajutorul unei centrifuge EBA200 Hettich, cu 200 rpm, timp de 5 min. După acest timp, probele de vin au fost lăsate în repaus timp de 15-20 min, la temperatura camerei. Cu ajutorul analizei cromatografiei de gaz cuplată cu spectrometria de masă (CG-MS) s-a determinat conținutul de ftalați din probele de vin

sintetizate. Cei doi ftalați au fost introduși în fiecare probă de vin în cantități egale. Pentru DBP și DEHP s-a detectat în proba de vin netratat un volum de 3,18 și 0,58 mg/L poluant.

6.2.3. Reținerea DBP și DEHP din vinul alb Aligoté tratat cu absorbanții NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$ și $NBtH_{40}$

Acești tip de poluanți au fost detectați din toate probele de vin sintetizate, cu ajutorul metodei de analiză de tip CG-MS. În această serie de testări au fost preparate trei absorbanți, iar materialul-suport este bentonita autohtonă (NBt) provenită din cariera din Valea Chioarului. Materia primă de tip NBt a fost modificat chimic prin impregnare cu trei tipuri de dendrimeri Boltorn de generațiile 2, 3, 4, denumite în continuare ca: $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$. Modul de lucru pentru obținerea acestor absorbanți este prezentat detaliat în protocolul experimental PE2A din Capitolul 5.

După tratarea cu bentonită a probelor de vinul alb Aligoté contaminat cu cei doi poluanți, se constată că nivelul de DEHP a scăzut cu 79,31 %, iar pentru poluantul de tip DBP 14,79 %, după un adaos de 500 µL absorbant. În cazul tratării vinului alb Aligoté cu absorbantul de tip $NBtH_{20}$ cu o concentrație 500 µL/10 mL vin (**Fig. 6.2.b**) se observă o scădere a DBP cu 32,70 % iar DEHP cu 91,38 %. Prin tratarea vinului alb cu absorbantul $NBtH_{30}$ cu o concentrație 500 µL/10 mL vin (**Fig. 6.2.c**) se observă o scădere a DBP cu 37,42 % iar DEHP cu 63,80 %. În cazul tratării vinului alb Aligoté cu absorbantul de tip $NBtH_{40}$ cu o concentrație 500 µL / 10 mL vin (**Fig. 6.2.d**) se observă o scădere a DBP cu 37,11 % iar DEHP cu 84,49 %.

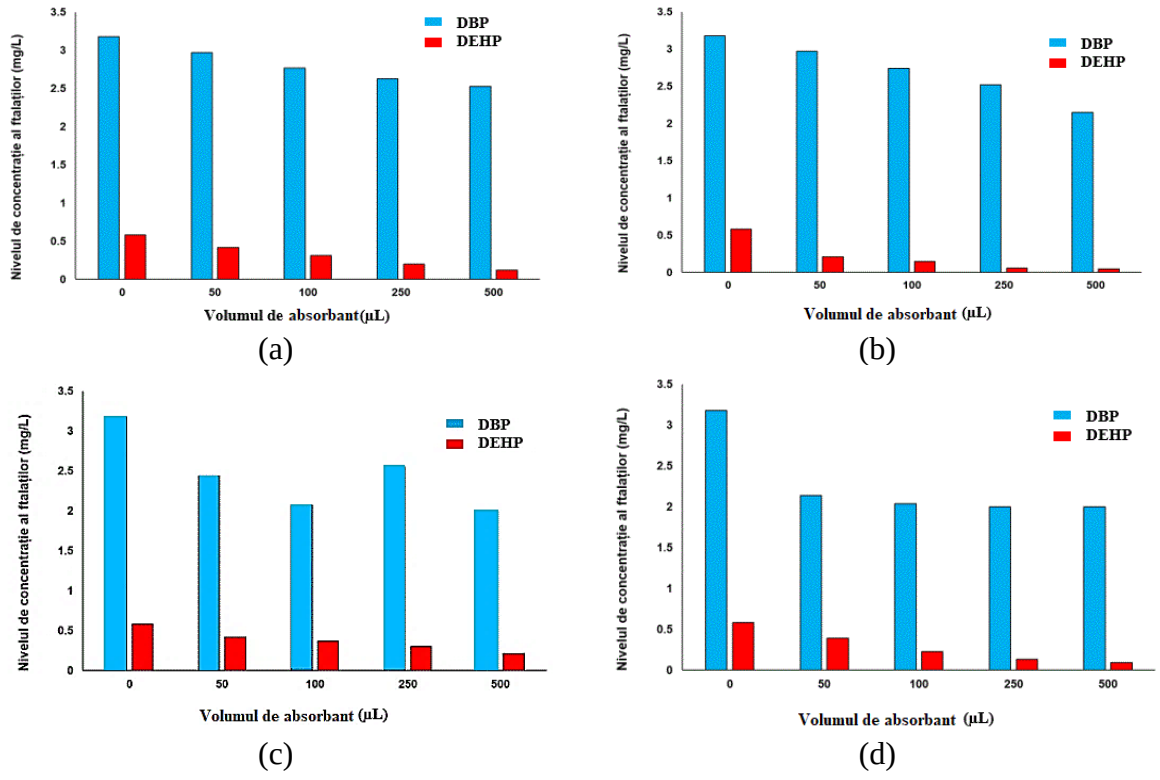


Fig. 6.2. Nivelul concentrațiilor de ftalați din probele de vin Aligoté tratat cu: (a) NBt, (b) $NBtH_{20}$, (c) $NBtH_{30}$, (d) $NBtH_{40}$

În concluzie, cel mai bun randament în reținerea ftalatului de tip DEHP din vinul alb Aligoté a fost cu cel de tip $NBtH_{20}$ cu 500 µL absorbant/10 mL probă de vin (peste 90%).

Pentru reținerea poluantului de tip DBP cele mai bune rezultate sunt înregistrate cu $NBtH_{30}$ cu 500 µL absorbant/10 mL probă de vin (37,42 %).

6.2.4. Reținerea DBP și DEHP din vinul alb Aligoté tratat cu absorbanții de tip MtB, MtM și MtPILC

În cadrul acestei cercetări experimentale s-a testat gradul de reținerea al celor doi ftalați pe absorbanți pe bază de montmorillonit(MtB) și argilă modificată chimic prin procesul de schimb ionic (MtM) și cel de stâlpuire (MtPILC). Acești absorbanți au fost preparați conform protocolului experimental PE3A din Capitolul 5.

În urma tratării vinului Aligoté cu absorbantul de tip MtM cu 500 µL/10 mL vin prezentata în **Fig. 6.3.b**, s-a obținut un randament în reținerea poluantului de tip DBP de 69,18 % iar pentru DEHP de 84,48 %. După tratarea vinului Aligoté cu absorbantul obținut prin stâlpuire MtPILC prezentat **în Fig. 6.3.c**, s-a obținut un randament mai ridicat, și anume: 87,11 % pentru DBP și 96,55 % pentru DEHP.

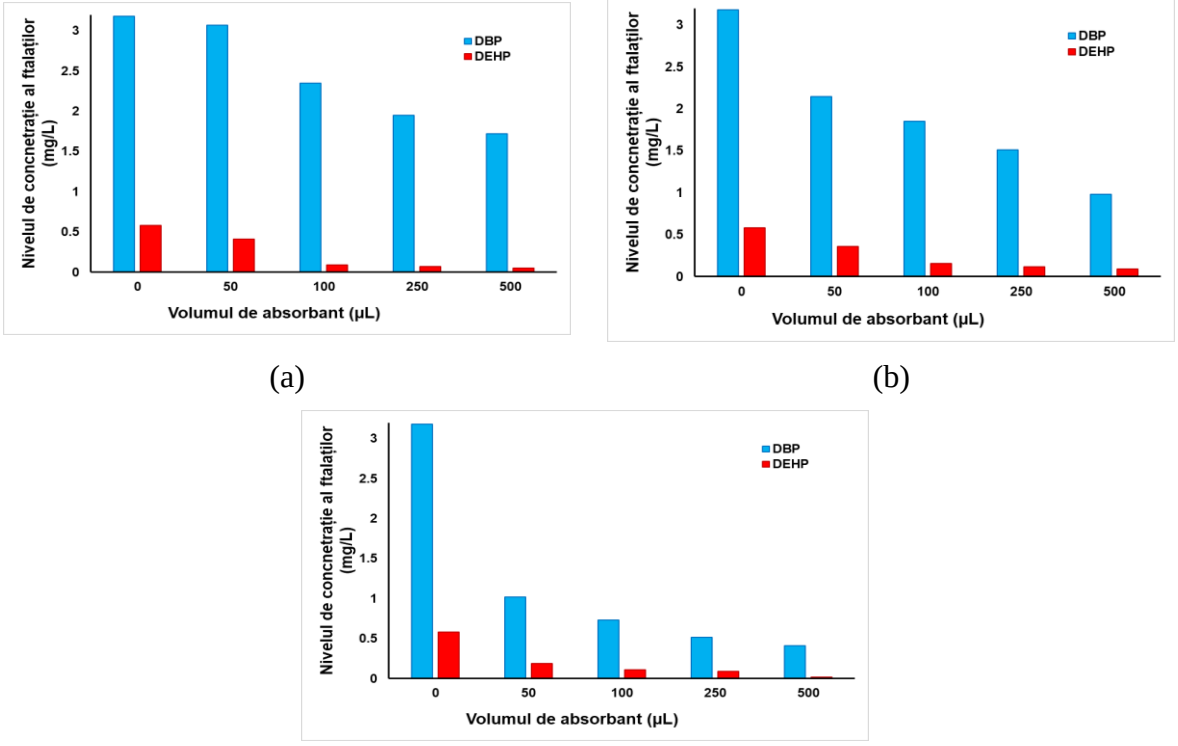


Fig. 6.3. Gradul de absorbție al DBP și DEHP identificați în vinul alb Aligoté pe absorbanții: MtB(a), MtM (b) și MtPILC (c)

Ambii absorbanți modificați au prezentat valori ale absorbției superioare celor obținute în cazul utilizării materiei prime (MtB) pentru DBP. Aceste rezultate ale absorbției celor doi poluanți din probele de vin alb cu fiecare tip de absorbant pe bază de montmorillonit sunt prezentate în **Fig. 6.3**.

6.3. Studiul reținerii compușilor proteici și polifenolici responsabili de instabilitatea vinului pe argile modificate chimic

În cadrul acestor cercetări experimentale a fost testate:

1. Gradul de instabilitate proteică al celor 6 soiuri de vin alb selecționat, cu scopul determinării celui mai instabil vin;

- studiul contaminării al celui mai instabil vin determinat (Aligoté) cu poluanții de tip DBP și DEHP și testarea reținerii acestor poluanți pe absorbanții: BtB, Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3, NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$, MtB, MtM, MtPILC;

2. Gradul de reținere al compușilor proteici în exces din vinul alb Sauvignon Blanc pe absorbanții următori: BtB, Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3;

- compararea argilei autohtone BtB cu cele de origine asiatică și americană (BtC și BtN);

3. Gradul de reținere al compușilor proteici în exces din vinurile locale pe absorbanții: MtB, MtPILC, k10B, AHK10, K10β-CD.

6.3.1. Gradul de instabilitate proteică a celor 6 soiuri de vin alb selecționat, cu scopul determinării celui mai instabil vin

În prima parte a acestui subcapitol a fost studiat gradul de instabilitate proteică pentru fiecare probă de vin alb testat cu scopul de a determina vinul cel mai instabil. Din cele 6 soiuri de vin alb selecționate, conform rezultatelor obținute, cel mai instabil este vinul Aligoté. Acesta, a fost în continuare contaminat cu soluții ftalice (DBP și DEHP) și tratat cu absorbanți argiloși pe bază de argile impregnate cu diferite elemente chimice (NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$, MtB, MtM, MtPILC).

Modul de lucru: pentru efectuarea testului de stabilitate proteică, în această parte a cercetării s-a folosit temperatura de 80˚C timp de 60 min pe cele șase de probe de vin alb selecționate, în două serii, și anume: în termostat și în baia de apă.

În urma efectuării testelor de stabilitate proteică, după răcirea probelor de vin până la 19-20 ℃, s-a efectuat analiza turbidimetrică cu ajutorul unui nefelometru, exprimat în NTU. Scopul urmărit în cadrul testului proteic a fost degradarea proteinelor în exces în prezența căldurii [138].

Tratarea vinurilor albe cu PVPP. Absorbantul sintetic de tip PVPP este utilizat în vinificație ca antioxidant și agent de clarificare. Acesta este utilizat în procesul de limpezire sau filtrare cu scopul îmbunătățirii caracteristicilor vinurilor albe oxidate. De asemenea, un alt rol al său pentru vinurile albe este cel de îndepărtare a excesului de polifenoli responsabili de culoarea vinurilor (reducerea culorii este dată de polimerii oxidați ai compușilor fenolici), iar pentru cele roșii este cel de limitare a conținutului de tanin.

Modul de lucru a constat în adăugarea de 1 g de pulbere PVPP în 10 mL probă vin alb la temperatura de 19-20 °C, se agită și se lasă în repaus timp de 30 min.

În **Fig. 6.4** sunt prezentate valorile indicelui de control al limpidității vinurilor obținute cu ajutorul unui turbidimetru. Datele evidențiate cu albastru sunt pentru probele de vin-martor, cele cu roșu este seria de vin alb testat termic în termostat, iar cu verde este cea testată termic într-o baie de apă.

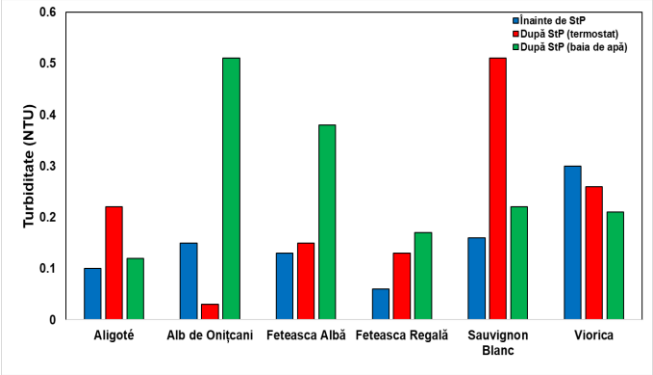


Fig. 6.4. Rezultatele turbidimetrice pentru probele de vin alb selecționate, determinate înainte, respectiv după tratare termică

Înainte de efectuarea testului proteic la cald, anumite probe de vin-martor au prezentat un grad ridicat de turbiditate. Aceste valori ale limpidității inițiale ale vinurilor sunt cuprinse în intervalul de 0,16 - 0,10 unități nefelometrice (NTU). Aceste rezultate sunt înregistrate pentru vinurile autohtone Viorica, Alb de Onițcani, Fetească Albă.

După efectuarea testului proteic la cald, în cazul seriei de vin alb testat la termostat, s-a constatat că cel mai mare grad de turbiditate s-a înregistrat pentru Sauvignon Blanc cu 0,51 NTU, Aligoté cu 0,26 NTU și Fetească Regală cu 0,15 NTU

În schimb, pentru vinul Alb de Onițcani s-a înregistrat o scădere a turbidității cu 80 % comparativ cu proba-martor. O posibilă explicație pentru această scădere este dată de diminuarea conținutului proteic din acest tip de vin alb.

Totuși, din punct de vedere vizual, seria de vin testat termic în baia de apă comparativ cu cea la termostat, au avut loc creșteri de sediment amorf în compoziția lor. De aceea, în continuare, s-a testat seria de vin tratat termic la termostat, pentru o bună citire spectrofotometrică.

În general, este recomandat ca nivelul de limpiditate al vinului să fie în intervalul de 2 - 3 NTU (un NTU este echivalent cu 1 mg de SiO_2 per litru de vin) [1, 139]. Însă, în cazul prezentei cercetări experimentale se constată că nivelul turbidimetric nu depășește valoarea de 0,51 NTU.

Spectrele de absorbție ale vinurilor albe în regiunea ultraviolet sunt măsurate în intervalul lungimilor de undă de 250 - 400 nm. Regiunea spectrofotometrică de 265 - 280 nm este caracteristică prezenței ciclurilor benzenice a complexului fenolic. Totalitatea polifenolilor din vin se regăsesc la lungimea de undă de 280 nm. Substanțele hidroxicinamice sunt principalii compuși polifenolici non-flavonoizi din vin, cu o absorbție maximă în intervalul lungimilor de undă de 300 - 350 nm. Conform analizelor spectrofotometrice pentru cele 6 probe de vin alb prezentate în **Fig. 6.5** realizate înainte, respectiv după efectuarea testului proteic la cald se observă că au avut loc modificări ale spectrelor de absorbție specifice fiecărui tip de vin alb.

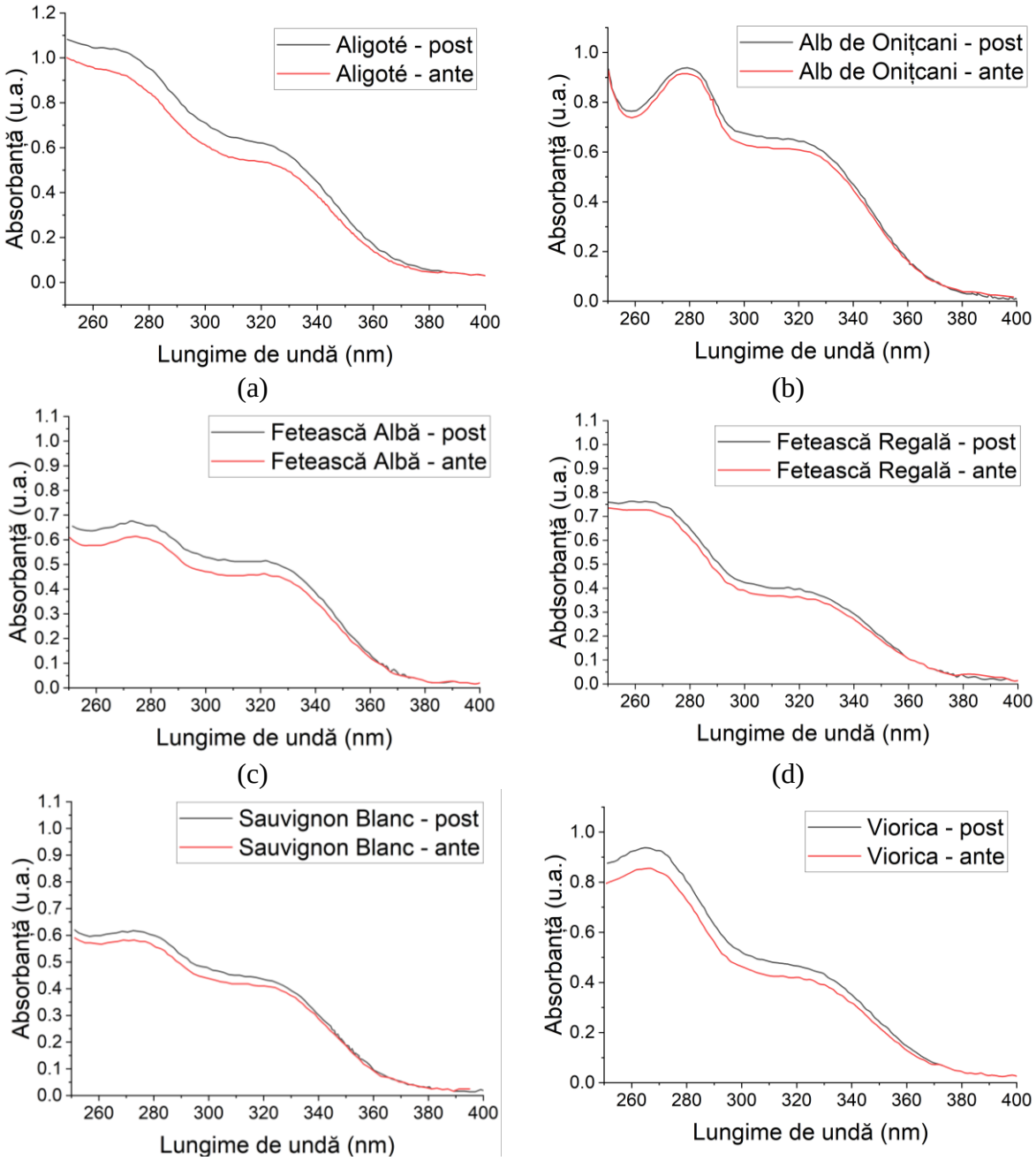


Fig. 6.5. Spectrele de absorbție ale probelor de vin alb efectuate în intervalul ultraviolet înainte (ante) și după (post) testul de stabilitate proteică: Aligoté (a), Alb de Onițcani (b), Fetească Albă (c), Fetească Regală (d), Sauvignon Blanc (e), Viorica (f)

În cazul vinului alb Aligoté prezentat în **Fig. 6.5.a**, după efectuarea testului proteic la cald, se observă că a avut loc o creștere majoră a spectrelor de absorbție, atât în zona specifică prezenței compușilor proteici din intervalul de 270 - 290 nm, cât și în zonele caracteristice polifenolilor totali de 260 - 290 nm, respectiv cele cinamice de 310 - 350 nm.

Situație similară este prezentată în **Fig. 6.5.f** pentru vinul alb Viorica, atât în zonele caracteristice compușilor proteici în intervalul lungimilor de undă de 260 - 290 nm, cât și în cele specifice polifenolilor totali (în intervalul de 263 – 287 nm) și nonflavonoizi (în intervalul lungimilor de undă de 300 - 340 nm). Aceste rezultate indică faptul că aceste două tipuri de vin sunt instabile.

În schimb, pentru vinul Alb de Onițcani supus tratamentului proteic la cald, rezultatele din **Fig. 6.5.b** indică modificări minime asupra conținutului proteic și cel polifenolic, comparativ cu celelalte 5 probe de vin alb. Acest rezultat indică faptul că acest tip de vin alb este cel mai stabil din punct de vedere proteic și polifenolic.

În **Fig. 6.6** sunt prezentate analizele spectrofotometrice în domeniul vizibil pentru cele șase probe de vin alb, în intervalul lungimilor de undă de 340 - 700 nm. Aceste rezultate vin în completarea celor prezentate în **Fig. 6.5** din domeniul ultraviolet. Rezultatele probelor de vin alb din domeniul vizibil oferă informații cu privire la prezența flavonelor și a compușilor nonflavonoizi. Aceștia din urmă se regăsesc în intervalul lungimilor de undă 340 - 450 nm.

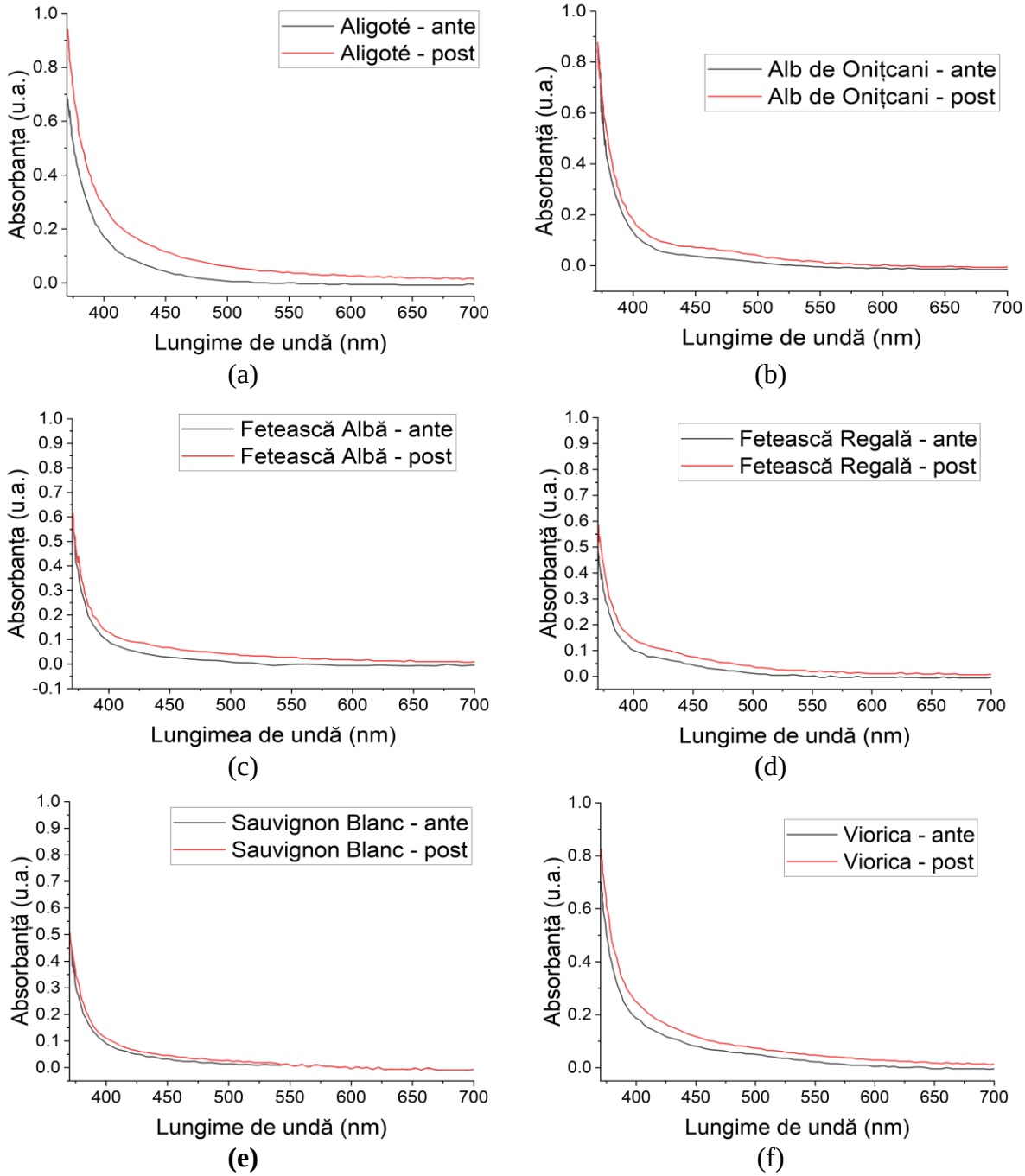


Fig. 6.6. Spectrele de absorbție ale probelor de vin alb efectuate în vizibil înainte de (a) și după (b) testul de stabilitate proteică: Aligoté (a), Alb de Onițcani (b), Fetească Albă (c), Fetească Regală (d), Sauvignon Blanc (e), Viorica (f)

Tot aici, este prezentat nivelul de antocianine prezente în intervalul lungimilor de undă de 520 - 550 nm [140]. Astfel că, din cele șase probe de vin alb testate se evidențiază vinul Aligoté (**Fig.6.6**) prin creșterea nivelului polifenolic nonflavonoid și cel de antocianine (prezente în intervalul lungimilor de undă de 510 - 530 nm).

În **Tabelul 6.2**. sunt prezentate rezultatele concentrației substanțelor fenolice totale (exprimate în acid galic, mg/L), cinamice (exprimate în acid cafeic, mg/L) și flavonoide (exprimate în catechine, mg/L). După efectuarea testului de stabilitate proteică la cald, s-a constat că au avut loc modificări semnificative ale conținutului polifenolic din fiecare tip de vin alb selectat. Astfel că, în cazul indicelui polifenolic total (IPT), după realizarea testului proteic, s-au înregistrat creșteri de 13 % pentru vinul Aligoté, pentru Alb de Onițcani de 2,09 %, pentru Fetească Albă de 9,53 %, pentru Fetească Regală de 5,92 %, pentru Sauvignon Blanc de 6,82 %, iar pentru vinul alb Viorica de 10,47 %.

Indicele de polifenoli totali (IPT) descrie conținutul de compuși fenolici totali din vinuri (acizi fenolici, taninuri, flavone etc.), iar pentru vinurile albe valorile sunt cuprinse în intervalul de 3 - 15 [141]. În aceste cercetări experimentale valorile IPT sunt optime deoarece ele se situează în intervalul de 5,56 - 9,53.

În cazul determinărilor complexului fenolic total (C_{SFT}) se înregistrează creșteri de până la 28,73 % pentru vinul alb pentru Fetească Albă. Pentru celelalte probe de vin albe creșterea este următoarea: pentru vinul Alb de Onițcani cu 3,93 %, pentru Aligoté cu 24,48 %, Fetească Regală cu 17, 46 %, Sauvignon Blanc cu 21,97 %, iar Viorica cu 23,31 %.

Tabel 6.2. Valorile concentrațiilor pentru principalii compuși polifenoli din vinurile albe determinate înainte (ante StP) și după efectuarea testului de stabilitate proteică (post StP)

Proba de vin alb	**C_{SFT} (Acid galic, mg/L)**		**C_{SFC} (Acid cafeic, mg/L)**		**C_{SFF} (Catechina, mg/L)**		**IPT**	
	Ante StP	**Post StP**	**Ante StP**	**Post StP**	**Ante StP**	**Post StP**	**Ante StP**	**Post StP**
Alb de Onițcani	145,38	151,10	45,65	48,91	1,89	1,86	8,93	9,12
Aligoté	130,95	163,00	39,77	47,88	1,79	2,34	8,44	9,53
Fetească Albă	58,44	75,23	31,92	37,29	0,15	0,07	5,98	6,55
Fetească Regală	61,33	72,04	21,69	24,97	0,64	0,78	6,08	6,44
Sauvignon Blanc	46,10	56,23	26,81	29,08	0,2	0,04	5,56	5,91
Viorica	96,08	118,47	27,94	32,62	1,40	1,84	7,26	8,02

În cazul determinărilor conținutului fenolic cinamic (C_{SFC}) cele mai mari creșteri sunt date de vinul alb Aligoté cu 20,56 %. Pentru celelalte probe de vin albe C_{SFC} a crescut astfel: pentru Alb de Onițcani cu 7,14 %, pentru Fetească Albă cu 16,82 %, pentru Fetească Regală cu 15,12 %, pentru Sauvignon Blanc cu 8,47 %, iar Viorica cu 16,75 %.

Pentru conținutul fenolic flavonoid (C_{SFF}) se observă diminuări ale acestora în cele 6 probe de vin albe. Valori maxime ale C_{SFF} au fost înregistrate pentru vinul Sauvignon Blanc cu 82,61 %, iar cele minime pentru vinul Alb de Onițcani cu 1,6 %.

Pentru a determina capacitatea de oxidare a celor 6 probe de vin albe, în continuare s-a efectuat *testul oxidativ de tip POM*. Acest tip de test este utilizat pentru aprecierea capacității oxidative a vinurilor albe, după creșterea absorbției luminii la lungimea de undă de 420 nm.

Modul de lucru constă în prelevarea a câte 4 mL probă din fiecare tip de vin, peste care se adaugă soluție de H_2O_2 de concentrație 3 %. În continuare, probele de vin sunt încălzite la temperatura de 60 °C timp de 60 min. După efectuarea testului oxidativ probele de vin se răcesc până la temperatura de 20℃, apoi se citesc absorbantele la 420 nm, 520 nm și 620 nm.

Vinul a fost filtrat printr-o membrană de filtrare cu dimensiunea de 0,45 μm, cu scopul citirii cât mai clare a absorbanței la lungimile de undă specifice.

Pentru a evidenția gradul de oxidabilitate pentru fiecare tip de vin alb selecționat și testat, au fost citite (în completarea absorbanței de 420 nm) și alte două absorbanțe la 520 nm și 620 nm. Rezultatele testul oxidativ sunt prezentate în **Fig. 6.7**.

Oxidarea vinului este frecvent asociată cu denaturarea anumitor compuși fenolici (lacaza), respectiv degradarea organoleptică prin îmbrunirea vinului alb. Acest proces biochimic complex este catalizat de polifenol-oxidaza enzimatic sau de ioni și de metale cu valență variabilă (ioni de fier și de cupru, ca oxidanți intermediari). Compușii polifenolici sunt oxidați în timpul fermentației alcoolice, în timp ce oxidarea compușilor polifenolici ai ionilor și metalelor de tranziție are loc după procesul de fermentație sau în timpul depozitării vinului.

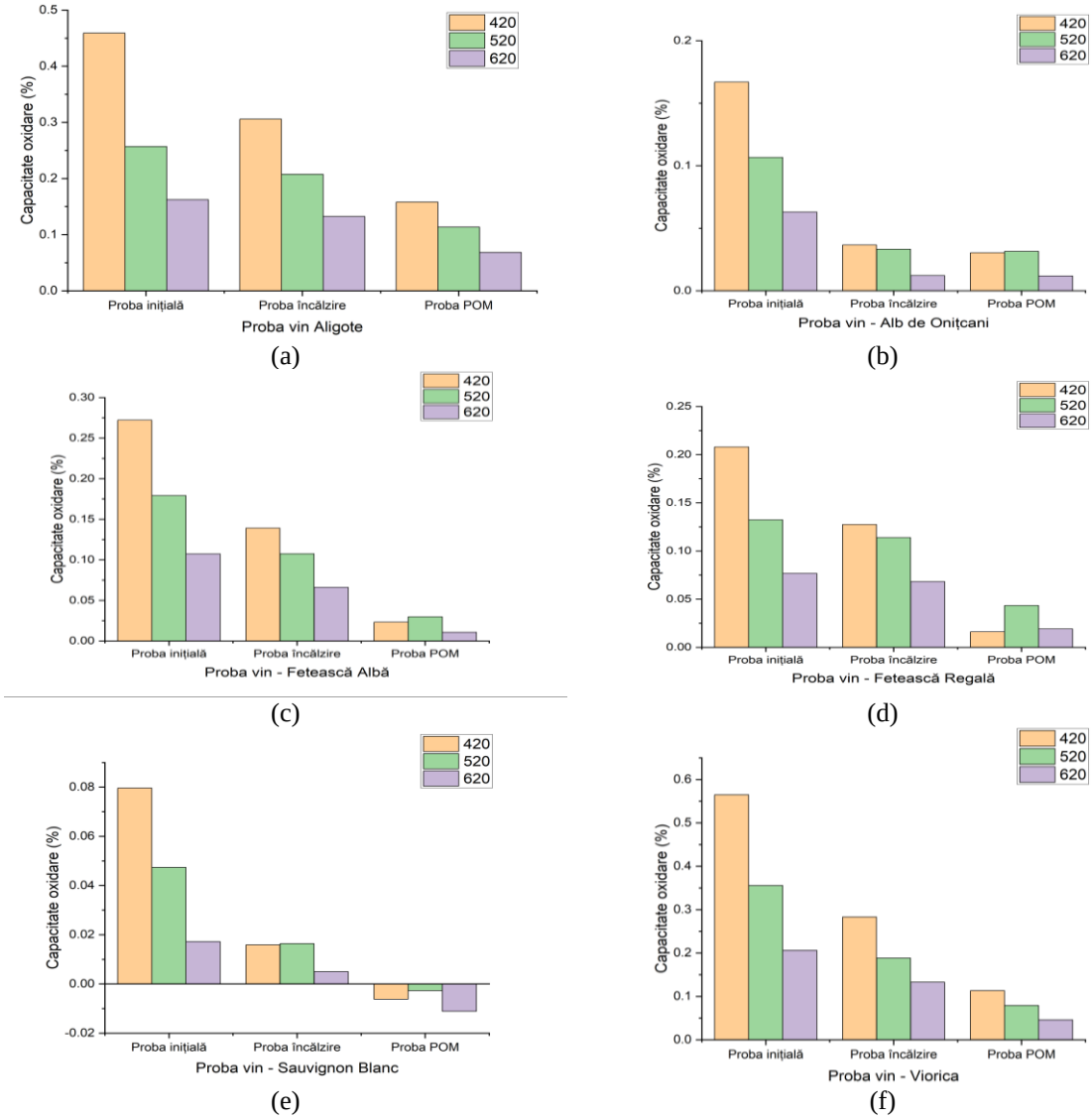


Fig. 6.7. Rezultatele testului de oxidare de tip POM la lungimile de undă de 420 nm, 520 nm, 620 nm, pentru probele de vin alb testate: Aligoté (a), Alb de Onițcani (b), Fetească Albă (c), Fetească Regală (d), Sauvignon Blanc (e), Viorica (f)

În cazul vinului încălzit, fără adaos de H_2O_2, la absorbanța de 520 nm s-a observat o scădere a valorii de până la 58 % pentru proba de vin Alb de Onițcani.

Similar este și în cazul vinului alb Viorica cu o diminuare a complexului nonflavonoid cu 47 %, respectiv cu 40 % pentru Fetească Albă. Pentru absorbanța de 620 nm s-a constatat că au loc diminuări ale nonflavonoizilor și flavonelor cu 61 % pentru vinul Sauvignon Blanc.

În partea a doua a testului POM, cea cu adaos de H_2O_2, diferențele sunt mai evidente comparativ cu seria de vin-martor. Scăderea oxidabilității poate fi de 92 % pentru vinurile Fetească Regală și Fetească Albă (**Fig. 6.7.d, c)**, urmat de vinul Alb de Onițcani, respectiv Viorica cu 78 %, toate la absorbanța de 520 nm.

În cazul vinului Sauvignon Blanc se observă că la absorbanța de 620 nm, cu adaos de soluție de H_2O_2, are loc precipitarea compușilor nonflavonizi, aceste rezultate fiind prezentate în **Fig. 6.7.e.** Valoarea maximă a absorbției nonflavonoizilor, la absorbanța de 620 nm, este dată de vinul Viorica (**Fig. 6.7.f**). Acest rezultat poate indica posibilitatea oxidării premature a acestui tip de vin alb.

În intervalul lungimilor de undă de 400 - 500 nm, după tratamentul la cald al vinurilor, fără adaos H_2O_2, diferențele sunt vizibile în **Fig. 6.8**.

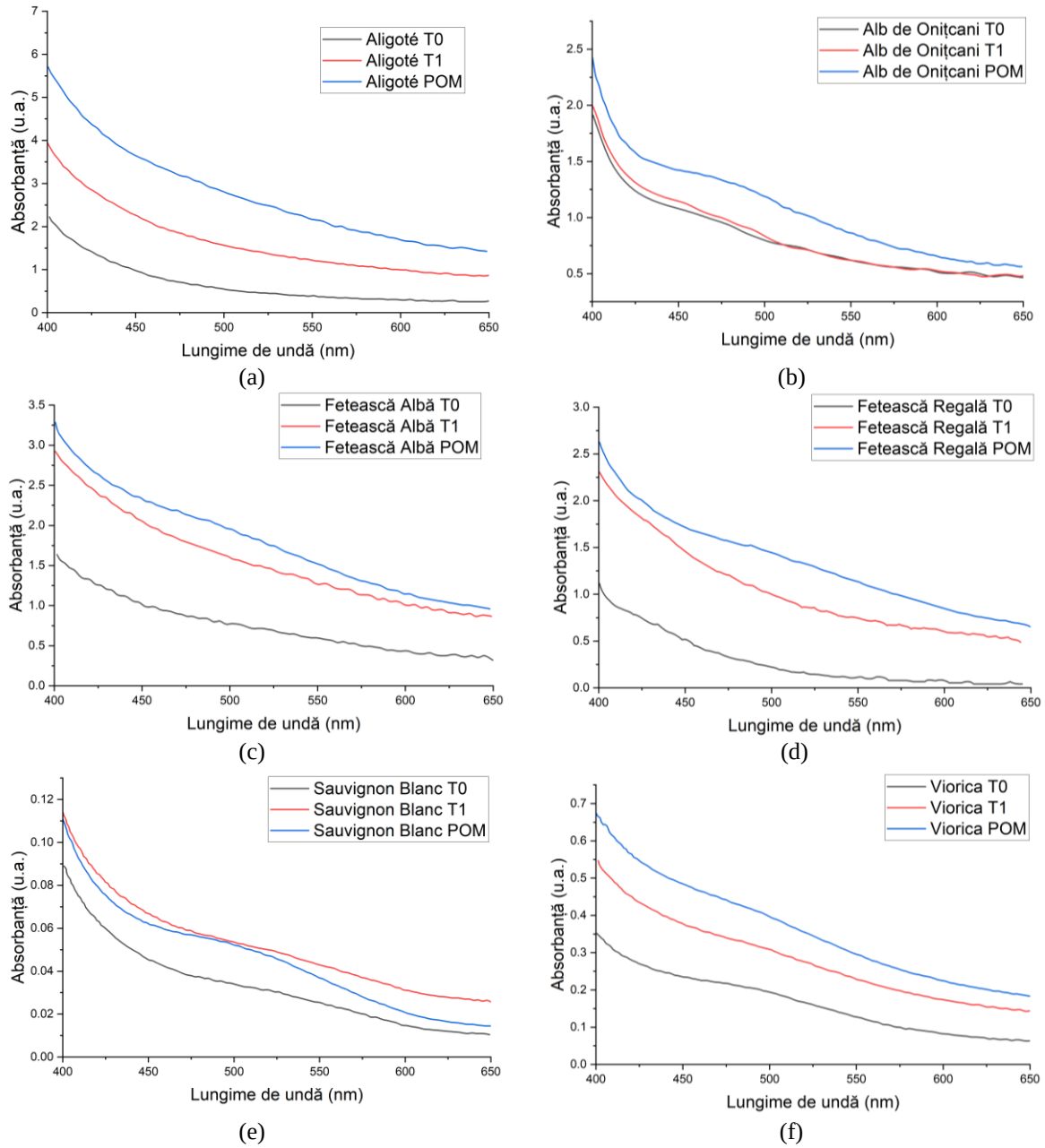


Fig. 6.8. Rezultatele spectrofotometrice în domeniul vizibil pentru probele de vin alb: Aligoté (a), Alb de Onițcani (b), Fetească Albă (c), Fetească Regală (d), Sauvignon Blanc (e), Viorica (f); T0 este proba de vin netratată, T1 este vin încălzit și POM-proba de vin după testul oxidativ

Astfel, la lungimile de undă de 40 - 450 nm, zonă caracteristică polifenolilor predispuși la oxidare, au fost înregistrate scăderi de până la 46 % pentru vinul Alb de Onițcani (**Fig. 6.8.b**). Pentru vinul Alb de Onițcani tratat termic cu H_2O_2 se observă că absorbția este constată. Acest aspect indică faptul că vinul menționat anterior este unul stabil din punct de vedere polifenolic.

În cazul vinului Aligoté prezentat în **Fig. 6.8.a** se observă că absorbția este în continuă scădere, ceea ce înseamnă că acest tip de vin este predispus la casare oxidazică.

În concluzie, după efectuarea testului de stabilitate proteică la cald, s-a observat o creștere a absorbției de 15 % pentru vinul Aligoté, în intervalul lungimilor de undă 290 - 310 nm, respectiv de 21 % pentru compușii nonflavonoizi (370 - 380 nm). Acest rezultat indică faptul că vinul Aligoté este mai predispus la oxidare datorită nivelului mare de compuși cinamici. În urma analizei efectuate spectrofotometric în domeniul ultraviolet, s-a constat un nivel ridicat de IPT în vinul Aligoté. După determinarea conținutului de flavonoide, se observă că vinul alb Sauvignon Blanc prezintă cele mai mici valori de 0,04 mg/L, iar cele maxime sunt înregistrate pentru vinul Alb de Onițcani cu 1,86 mg/L.

Testul oxidativ de tip POM aplicat celor 6 tipuri de vin alb oferă posibilitatea de a determina riscul de casare oxidazică a vinului alb. Acest tip de test a prezentat un comportament de oxidare crescut pentru vinul Aligoté. O posibilă explicație poate fi dată de prezența formelor neoxidate ale acizilor hidroxicinamici și a derivaților acestora din compoziția acestui tip de vin alb. Valori optime ale oxidabilității au fost identificate în probele de vin Alb de Onițcani, acesta fiind mai stabil comparativ cu celelalte 5 probe de vin alb.

6.3.2. Studiul contaminării celui mai instabil vin determinat (Aligoté) cu poluanții de tip DBP și DEHP și testarea reținerii acestor poluanți pe absorbanții: NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$

A fost selectat pentru cercetare un vin alb din soiul de struguri european Aligoté, fiind determinat anterior a fi cel mai instabil. Acesta a fost obținut în urma unui proces tehnologic general de obținere a vinurilor albe. Proba de vin a fost filtrată folosind un microfiltru de 0,45 µm și determinată spectrofotometric. Ca materiale poluante, pentru acest studiu s-au ales două soluții standard de ftalați de puritate ridicată, și anume: di-butil ftalat (DBP de 99,8 %) și di (2-etilhexil) ftalat (DEHP de 99,7 %).

Materia primă utilizată pentru obținerea de absorbanți (**$NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$**) a fost bentonita sodică autohtonă (**NBt**). Aceasta a fost intercalată cu dendrimeri de tip Boltorn de generația a doua, a treia și a patra, protocol descris în capitolul anterior (PE2A).

Au fost pregătite 17 probe de vin obținute prin filtrarea a câte 10 mL de vin alb Aligoté așa cum este prezentat în **Tabelul 6.3**.

Tabel 6.3. Eșantionul probelor de vin Aligoté tratate cu diferiți absorbanți

Nr. crt.	Volum absorbant (µL)	NBt	$NBtH_{20}$	$NBtH_{30}$	$NBtH_{40}$
1.	50	P1- NBt	P5- $NBtH_{20}$	P9- $NBtH_{30}$	P13- $NBtH_{40}$
2.	100	P2- NBt	P6- $NBtH_{20}$	P10- $NBtH_{30}$	P14- $NBtH_{40}$
3.	250	P3- NBt	P7- $NBtH_{20}$	P11- $NBtH_{30}$	P15- $NBtH_{40}$
4.	500	P4- NBt	P8- $NBtH_{20}$	P12- $NBtH_{30}$	P16- $NBtH_{40}$
5.	0	P17-martor (vin alb Aligoté)			

Eșantionul de probe a fost preparat și pregătit pentru contaminarea sintetică la temperatura de 19 - 20 °C. Peste fiecare probă de vin alb s-au adăugat câte 20 µL soluție de DBP și 20 µL soluție de DEHP (ambele de concentrație 2 %). După adăugarea ftalaților în

probele de vin, tot eșantionul a fost agitat cu ajutorul unei centrifuge. După acest timp, probele au fost lăsate în repaus timp de 20 min, la temperatura camerei. După repaus, eșantionul a fost divizat în patru, a câte patru probe de vin fiecare (**Tabel 6.3**.). Acestea, au fost puse în contact cu NBt și cu cele 3 materiale argiloase modificate chimic. Pentru fiecare absorbant argilos au fost alocate câte 4 probe de vin alb. A 17-a probă de vin, a fost considerată proba martor.

Primul mini-eșantion a fost tratat cu absorbantul natural NBt, al doilea cu $NBtH_{20}$, al treilea cu $NBtH_{30}$ și al patrulea cu $NBtH_{40}$. Absorbanții utilizați (de concentrație 5 % fiecare), au fost adăugați în fiecare probă de vin în volume diferite, respectiv: 50 µL, 100 µL, 250 µL și 500 µL absorbant/10 mL probă vin. După adăugarea absorbanților, cele 4 mini-eșantioane de vin și proba martor, au fost agitate la centrifugă (200 rpm, timp de 15 min), apoi păstrate la rece timp de 48 h (la temperatura de 2 °C). După cele 48 h de păstrate la rece, probele de vin sintetizate au fost lăsate la temperatura de 19 - 20 °C, timp de 35 min. În continuare, proba martor și cele 4 serii de vin tratate cu cele patru materiale absorbante pe bază de argilă naturală (NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$) au fost încălzite la temperatura de 60 °C, timp de 60 min, apoi răcite până la temperatura de 21 °C. Pentru testarea nivelului proteic din vinul tratat, s-au extras câte 5 mL probă vin din fiecare mini-eșantion. Cantitatea de probă colectată a fost filtrată cu un microfiltru de 0,45 µm și analizată nefelometric, spectrofotometric, apoi prin cromatografia gazoasă cuplată cu spectrometria de masă (CG-MS).

*Analiza vinului sintetizat prin metoda turbidimetrică***.** Rezultatele limpidității vinului alb Aligoté contaminat cu ftalați și tratat cu absorbanți pe bază de NBt sunt prezentate în **Fig. 6.9.**

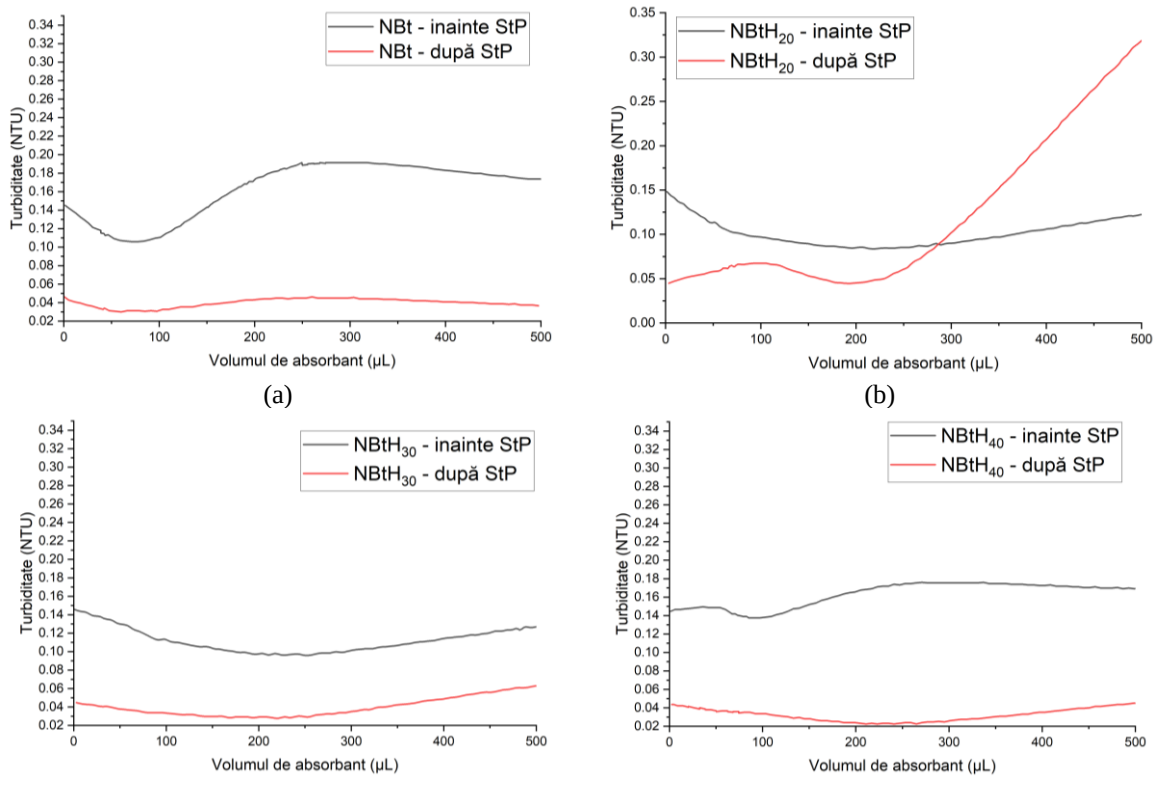


Fig. 6.9. Rezultatele testelor turbidimetrice pentru vinul Aligoté, înainte și după încălzire, tratate cu: NBt (a), $NBtH_{20}$ (b), $NBtH_{30}$ (c), $NBtH_{40}$ (d)

În **Fig. 6.9** sunt prezentate gradul de destabilizare a compușilor proteici, respectiv alții responsabili de instabilitatea sa. Motivele destabilizării proteinelor din vin pot fi diverse, printre care: temperatura, metalele, prezența taninurilor, variația pH-ului. De asemenea, etanolul poate precipita diferiți compuși non-proteici (polizaharide și taninuri) prezenți în compoziția vinului alb [142].

Conform rezultatelor prezentate în **Fig. 6.9.a** cu privire la tratarea vinului Aligoté cu NBt, se observă cum turbiditatea a scăzut cu 72,23 % la concentrații de peste 200 µL absorbant/10 mL vin după o tratare proteică la temperatură ridicată.

În cazul vinului tratat cu $NBtH_{20}$, după un tratament proteic la cald, se observă că la un adaos de peste 250 µL absorbant/10 mL vin au loc precipitări în compoziția vinului (**Fig. 6.9.b**). O posibilă explicație ar fi destabilizarea compușilor proteici și non-proteici, respectiv prezența manoproteinelor din vinul alb contaminat.

Similar, se constată aceeași situație pentru vinul Aligoté tratat cu absorbanții de tip $NBtH_{30}$ și $NBtH_{40}$ cu o adiție de peste 100 µL/10 mL probă vin (**Fig. 6.9.c, d**).

După efectuarea testului de stabilitate proteică, probele de vin testate au fost filtrate și analizate spectrofotometric în domeniul ultraviolet, aceste rezultate fiind prezentate în **Fig. 6.10**. În intervalul lungimilor de undă de 250 - 285 nm se regăsesc compușii proteici ai vinului alb Aligoté, tratat cu absorbanții pe bază de bentonită autohtonă modificată cu dendrimeri Boltorn de generații diferite. Cele mai mari absorbții ale proteinelor din vinul alb Aligoté au fost determinate după tratarea acestuia cu absorbantul de tip $NBtH_{20}$ cu 500 µL/ 10 mL vin. Prezența compușilor fenolici totali sunt identificați în jurul lungimii de undă de 280 nm [143]. Un alt interval de interes este cel de 300 - 360 nm, acesta fiind specific compușilor nonflavonoizi hidroxicinamici și flavonoide [21].

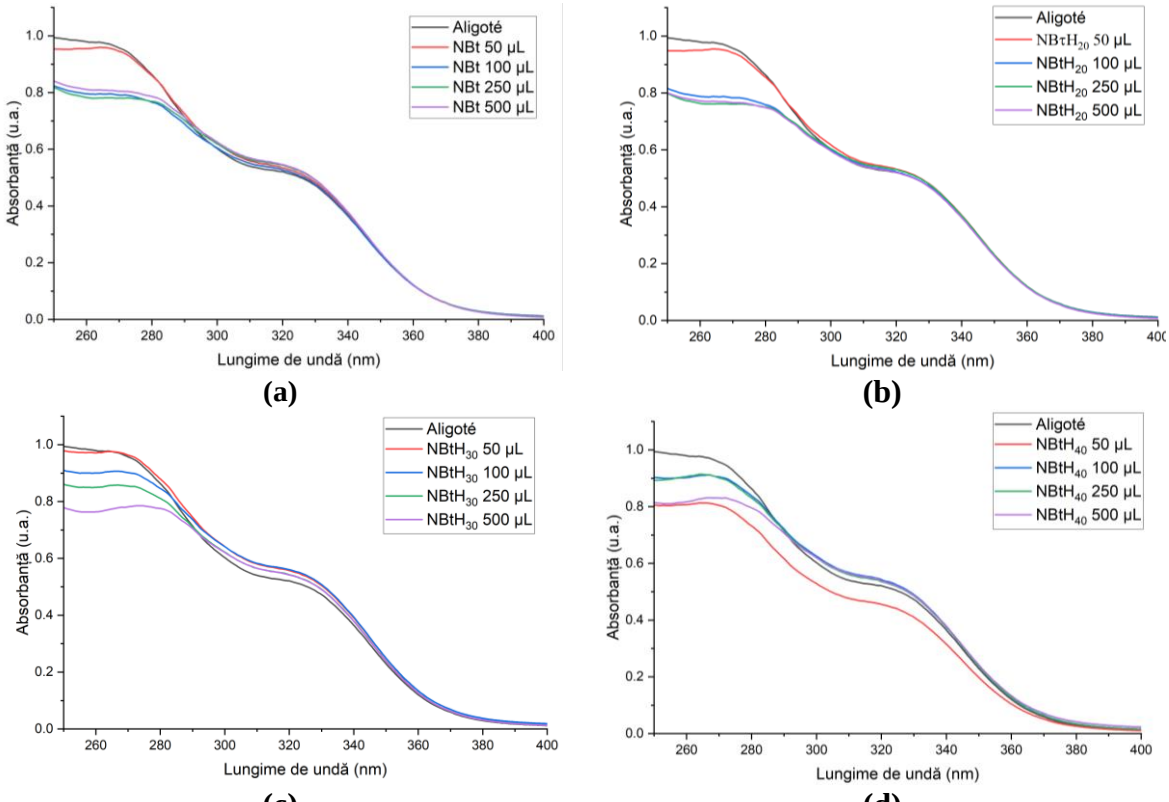


Fig. 6.10. Efectul absorbanților NBt (a), $NBtH_{20}$ (b), $NBtH_{30}$ (c) și $NBtH_{40}$ (d) în vinul Aligoté: vin Aligoté netratat (1), Aligoté tratat cu 50 µL material/10 ml vin (2); Aligoté tratat cu 100 µL de material/10 mL de vin (3); Aligoté tratat cu 250 µL material/10 mL vin (4); Aligoté tratat cu 500 µL de material/10 mL de vin (5)

Spectrele de absorbție din domeniul ultraviolet ale vinului alb din **Fig. 6.10** dispun de un maxim de absorbție în intervalul de 265 - 280 nm, zonă caracteristică substanțelor fenolice [143]. În spectrele de absorbție din **Fig. 6.10** se observă punți de inflexiune în intervalul lungimilor de undă de 310 - 330 nm, zonă specifică substanțelor cinamice. Diminuarea intensității spectrelor de absorbție din intervalul de 315 - 330 nm indică o scădere a conținutului cinamic din probele de vin Aligoté.

După tratarea vinului cu $NBtH_{30}$ și $NBtH_{40}$ la concentrații de absorbant de peste 250 µL se constată o diminuare masivă în intervalul lungimii de undă specifică substanțelor cinamice. Analizând spectrele de absorbție din domeniu UV al vinului tratat cu bentonită modificată chimic cu dendrimeri și comparând cu cel al vinului netratat se constată o diferență ridicată la diverse lungimi de undă. Astfel că în intervalul lungimilor de undă de 265 - 275 nm vinul tratat cu NBt prezintă o maximă de absorbție la 260 nm (**Fig. 6.10.a**), cel tratat cu $NBtH_{20}$ își deplasează maximul de absorbție la 264 nm (**Fig. 6.10.b**). În urma tratării vinului cu $NBtH_{30}$ și $NBtH_{40}$ se observă că maxima de absorbție s-a deplasat spre 273 nm, respectiv 267 nm (**Fig. 6.10.c,d**). Această informație poate indica formarea unor compuși fenolici oxidați. Din punct de vedere a deplasării spectrelor de absorbție după tratarea vinului alb cu absorbanți organici dendritici, se observă o diferențiere pentru $NBtH_{40}$ cu un adaos de 500 µL în regiunea 308 nm - 330 nm, zona compușilor cinamici.

Pentru celelalte spectre de absorbție la aceleași lungimi de undă (**Fig. 6.10.b, c**) au loc creșteri a absorbanței în intervalul lungimilor de undă de 315 - 325 nm, comparativ cu cel al vinului tratat cu $NBtH_{40}$ cu 500 µL (**Fig. 6.10.d**). O posibilă explicație ar fi nivelul ridicat de compuși polifenolici oxidați. Același aspect se observă pentru vinul tratat cu $NBtH_{30}$.

Ca o completare a analizei spectrofotometrice în domeniul ultraviolet a probelor de vin alb Aligoté tratat cu absorbanții pe bază de NBt, s-au efectuat măsurători în domeniul vizibil prezentate în **Fig. 6.11.**

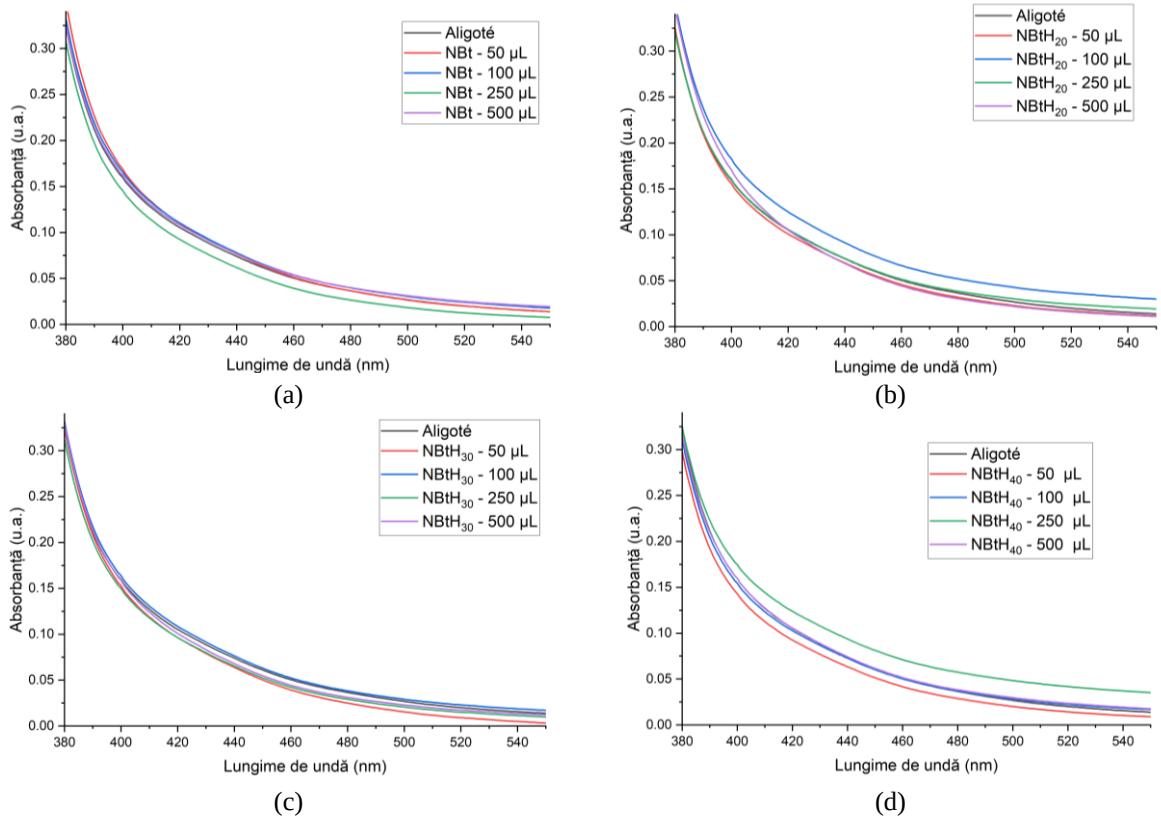


Fig. 6.11. Stabilitatea proteică în domeniul Vis pentru NBt (a) cu dendrimeri $NBtH_{20}$ (b), $NBtH_{30}$ (c), $NBtH_{40}$ (d)

Aceste modificări ale spectrelor de absorbție din domeniul vizibil pentru vinul Aligoté tratat cu NBt impregnat cu dendrimeri reprezintă o completare a anumitor informații prezentate în **Fig. 6.10.** Prin intermediul acestor rezultate din **Fig. 6.11,** sunt prezentate informații cu privire la comportamentul absorbanților de tip bentonită cu dendrimeri asupra conținutului polifenolic nonflavonoid din probele de vin Aligoté.

Astfel că, pentru vinul tratat cu $NBtH_{20}$ prin adaos de 100 µL absorbant/10 mL vin, respectiv cu $NBtH_{40}$ prin adaos de 250 µL/10 mL prezentate în **Fig. 6.11.b,d**, se observă că au loc creșteri ale spectrelor de absorbție în intervalul lungimilor de undă de 390 – 550 nm. O posibilă explicație ar fi precipitarea compușilor polifenolici nonflavonoizi și a antocianinelor din vinul alb Aligoté. Concentrația compușilor polifenolici din vinul alb Aligoté, după realizarea tratamentului proteic cu absorbanții de tip NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$ și $NBtH_{40}$ sunt prezentate în **Tabel 6.4**.

S-a diminuat complexul polifenolic al vinului Aligoté, după tratarea acestuia cu absorbanți modificați cu dendrimeri de generații mai mari ($NBtH_{30}$ și $NBtH_{40}$), prin adaos de peste de 250 µL/10 mL vin.

Nivelul indicelui polifenolic total (IPT) din vinul Aligoté a scăzut cu 11,79 %, prin tratarea acestuia cu NBt cu 100 µL absorbant/10 mL vin. După tratarea vinului cu absorbanții de tip $NBtH_{40}$ și $NBtH_{30}$, se observă diminuări ale IPT cu aproximativ 15,50 % (la concentrații de 100 µL, respectiv 500 µL absorbant/10 mL vin).

Tabel 6.4. Determinarea concentrațiilor de compuși fenolici din vinul Aligoté netratat, respectiv tratat cu diferiți absorbanți pe bază de bentonită

Material absorbant	**Indicele polifenolilor totali - IPT**				**Substanțe fenolice totale – C_{SFT} (acid galic, mg/L)**			
	50 µL	100 µL	250 µL	500 µL	50 µL	100 µL	250 µL	500 µL
Aligoté	8,65 ± 0,0121				136,77 ± 0,040			
NBt	8,58 ±0,025	7,63 ±0,044	7,65 ±0,069	7,84 ±0,042	135,64 ±0,055	07,92 ±0,045	08,82 ±0,043	13,87 ± 0,014
$NBtH_{20}$	8,57 ±0,023	7,61 ±0,045	7,52 ±0,026	7,70±0,046	34,38 ± 0,041	05,64± 0,057	03,37±0,069	113,28±0,085
$NBtH_{30}$	8,79 ±0,031	8,28 ±0,018	8,00 ±0,092	7,33 ±0,071	141,19 ±0,088	30,95±0,055	21,25±0,099	99,8± 0,073
$NBtH_{40}$	7,31 ±0,038	8,32 ±0,055	8,09 ±0,050	7,85 ±0,049	98,87 ±0,042	29,13±0,091	27,05±0,040	116,71±0,075
	Substanțe fenolici cinamice – C_{SFC} (acid cafeic, mg/L)				**Substanțe fenolice flavonoide – C_{SFF} (catechine, mg/L)**			
Aligoté	38,06±0,050				2,13±0,027			
NBt	39,41±0,030	38,73±0,025	40,45±0,072	40,64±0,063	1,99±0,016	1,09±0,024	0,99±0,058	1,12±0,098
$NBtH_{20}$	39,27±0,085	38,19±0,057	39,14±0,070	38,05±0,061	1,94±0,067	1,04±0,063	0,94±0,068	1,02±0,057
$NBtH_{30}$	41,69±0,046	42,02±0,040	40,21±0,062	40,06±0,093	2,00±0,054	1,64±0,044	1,37±0,082	1,00±0,085
$NBtH_{40}$	31,45±0,087	40,21±0,075	39,45±0,092	36,74±0,031	1,20 ±0,075	1,71±0,035	1,61±0,077	1,29±0,068

În cazul C_{SFT}, diminuarea a fost de până la 28 % cu $NBtH_{40}$ și $NBtH_{20}$, comparativ cu NBt care a fost de 19 %. Pentru C_{SFC} se observă o scădere a grupărilor hidroxicinamice cu 17,32 % prin tratarea vinului cu $NBtH_{40}$ cu 500 µL absorbant/10 mL vin (**Fig. 6.10.d.**). Nivelul de C_{SFF} pentru vinul Aligoté s-a diminuat cu 55,87 % prin tratarea acestuia cu $NBtH_{20}$ la concentrații de 250 µL absorbant/10 mL vin. În cazul tratării vinului cu absorbanții $NBtH_{30}$ cu 500 µL și $NBtH_{40}$ cu 100 µL/10 mL vin, diminuarea C_{SFF} este de până la 42,8 %.

Aceste rezultate indică starea vinului Aligoté contaminat, după tratarea acestuia cu diferiți absorbanți utilizați în prezenta teză de doctorat.

Concluzii. După efectuarea testului proteic au rezultat creșteri ale limpidității vinului alb Aligoté, după tratarea acestuia cu absorbanții modificați chimic cu dendrimeri la un adaos de 100 - 250 µL/10 mL vin.

Nivelul compușilor polifenolici totali s-a diminuat cu 28 % după tratarea vinului cu $NBtH_{40}$ și $NBtH_{20}$. Substanțele hidroxicinamice s-au diminuat cu 17 %, comparativ cu proba-martor, folosind $NBtH_{40}$ cu 500 µL absorbant/10 mL vin. Pentru compușii de tip flavonoizi scăderea a fost de 55,87 %, prin tratarea vinului cu absorbantul $NBtH_{20}$ în concentrații mici.

6.3.3. Studiul contaminării celui mai instabil vin determinat (Aligoté) cu poluanții de tip DBP și DEHP și testarea reținerii acestor poluanți pe absorbanții: MtB, MtM, MtPILC

După efectuarea testului de stabilitate proteică, probele de vin sintetizate au fost filtrate și supuse analizelor spectrofotometrice în domeniul UV-Vis. Diferite regiuni ale spectrelor de adsorbție sunt de interes, în intervalul lungimilor de undă de 260 - 350 nm, prezentate în **Fig. 6.12.** Spectrele de absorbție pentru vinul alb Aligoté din domeniul UV prezintă maxime de absorbție în intervalul lungimilor de undă de 265 - 280 nm, zonă caracteristică compușilor fenolici totali. Tot în acest interval de absorbție se regăsesc compușii proteici prezenți în vinul Aligoté tratat cu cele trei materiale absorbante pe bază de montmorillonit. Dintre cei trei absorbanți pe bază de MtB, s-a constat că cele mai bune absorbții ale proteinelor din vin sunt date de MtPILC cu 100 µL absorbant/ 10 mL vin.

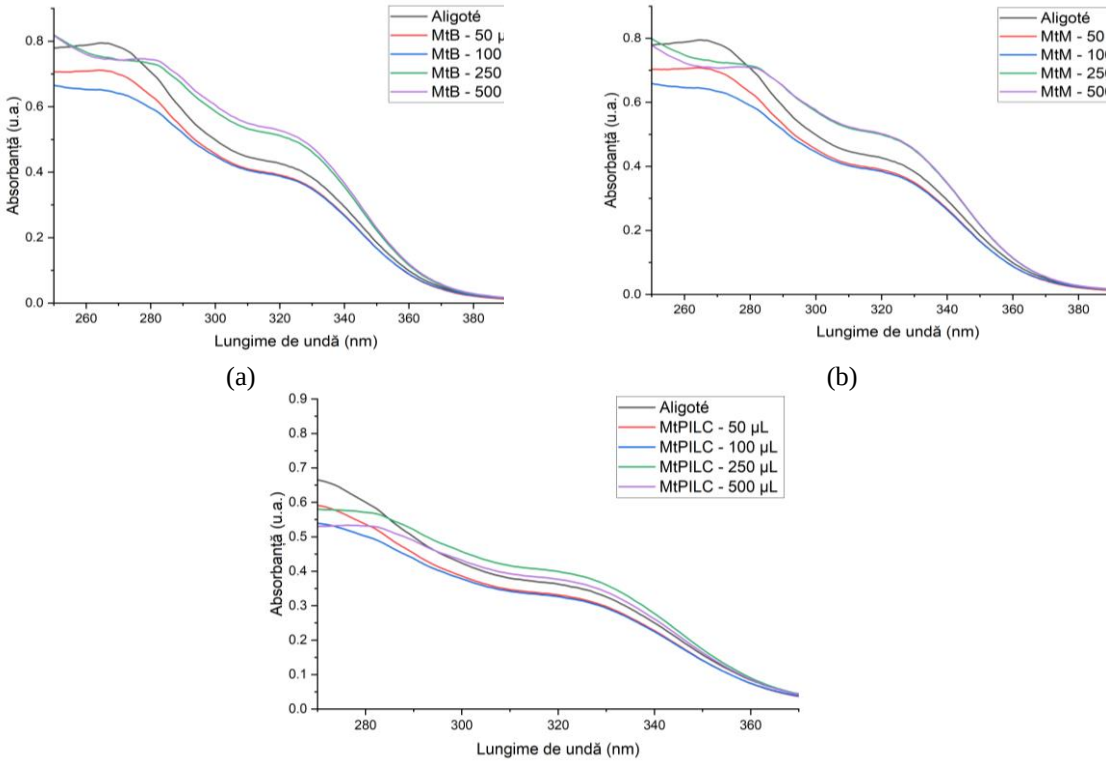


Fig. 6.12. Efectul materialelor absorbante de tip MtB (a), MtM (b), MtPILC (c) în vinul Aligoté, determinat spectrofotometric în domeniul ultraviolet

În intervalul lungimilor de undă de 270 - 280 nm, vinul tratat cu MtB de concentrație 50 µL/10 mL vin, prezintă o maximă de absorbție la 273 nm. Probele de vin tratate cu MtB-250 µL și MtB-500 µL își deplasează maximele de absorbție spre absorbanța de 282 nm. Aceste rezultate indică formarea de compuși fenolici oxidați (**Fig. 6.12.a.**).

Prin tratarea vinului Aligoté tratat cu MtB de concentrație 100 µL are loc un minim de absorbție la absorbanța de 284 nm, datorită prezenței de substanțe neoxidate, respectiv cele

deja oxidate. În intervalul lungimii de undă de 321 nm - 338 nm sunt prezentate minime de absorbție (zonă caracteristică polifenolilor oxidați și neoxidați).

Pentru vinul tratat cu MtM de concentrație 500 µL (**Fig. 6.12.b**), se observă o modificare a spectrelor în zona de 260 - 280 nm prin diminuarea minimului de absorbție a polifenolilor.

În cazul vinului Aligoté tratat cu MtPILC cu 500 µL absorbant/10 mL vin se observă că au avut loc diminuări semnificative ale complexului polifenolic din intervalul lungimilor de undă de 305-335 nm. După tratarea vinului cu MtPILC de concentrație 250 µL se observă că au loc precipitări ale complexului polifenolic în intervalul lungimilor de undă de 290-330 nm.

Înainte de efectuarea tratamentului de stabilitate termică la cald, probele de vin contaminate cu ftalați și tratate cu montmorillonit brut prezintă o diminuare a turbidității la concentrații de 50 µL de până la 0,05 NTU. La concentrații mai mari de peste 100 µL absorbant se observă o creștere abruptă a turbidității de până la 0,26 NTU (**Fig. 6.13.a**.). Pentru seria de vin tratat cu MtM se observă scăderi ale turbidității vinului de până la 0,03 NTU cu 50 µL, 100 µL, respectiv 250 µL de absorbant/10 mL vin.

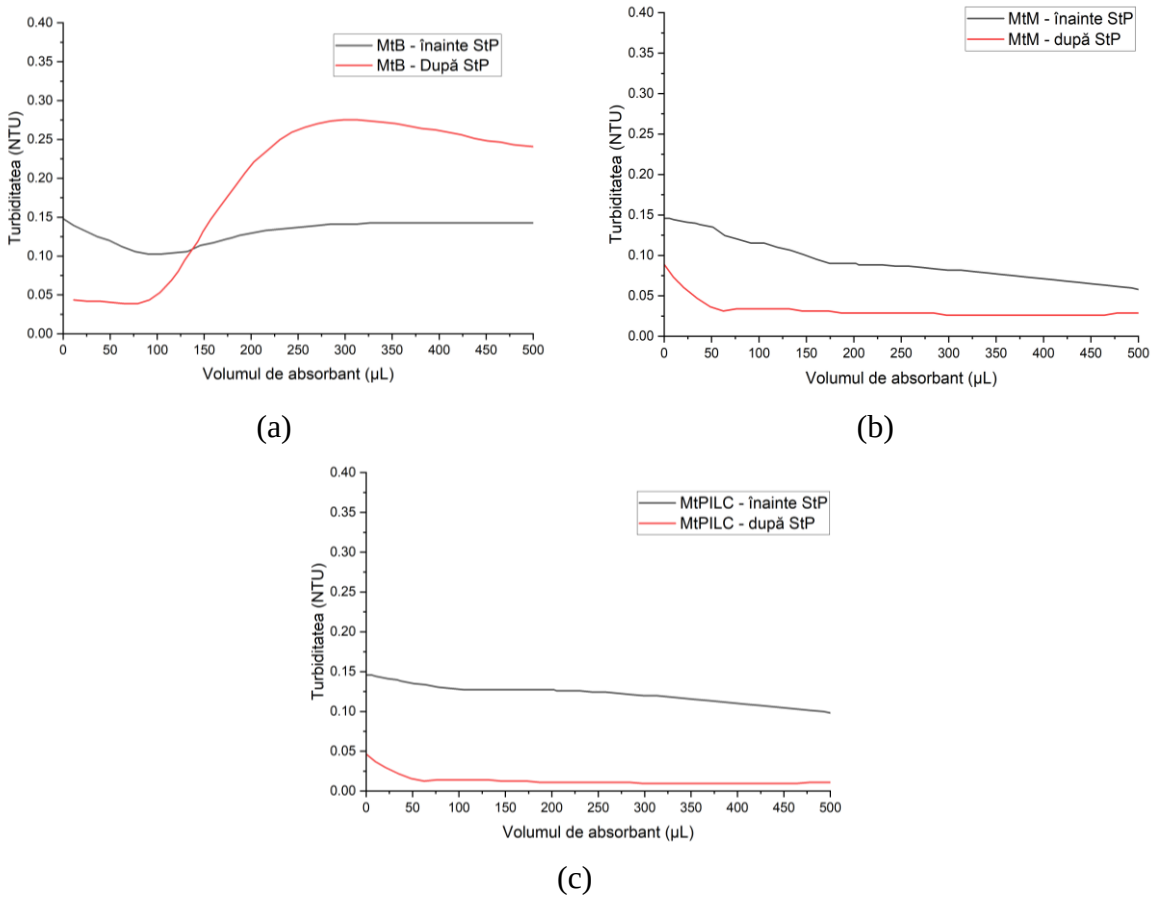


Fig. 6.13. Rezultatele testelor turbidimetrice pentru probele de vin alb Aligoté contaminat cu ftalați, înainte și după testul de stabilitate proteică (StP), tratate cu: MtB (a), MtM (b) și MtPILC (c)

După tratarea vinului Aligoté cu absorbantul de tip MtPILC (**Fig. 6.13.c**) gradul de turbiditate a scăzut semnificativ, fiind aproape de 0 NTU. Vinul a devenit limpede după tratare cu acest absorbant la concentrații de 50 µL și 100 µL/10 mL probă de vin. După un contact mai îndelungat de timp ai absorbanților MtM și MtPILC cu probele de vin Aligoté, se observă o bună stabilitate și claritate a nuanței vinului.

Tabel 6.5. Determinarea concentrațiilor de compuși fenolici din vinul Aligoté, tratat cu montmorillonit

Materialul absorbant	IPT				C_{SFT} (acid galic, mg·L^{-1})			
	50 µL	100 µL	250 µL	500 µL	50 µL	100 µL	250 µL	500 µL
Aligoté	8,80				136,70			
MtB	6,34	5,96	7,32	7,44	69,14	57,82	97,84	101,46
MtM	6,31	5,90	7,14	7,09	68,20	56,08	92,57	91,01
MtPLIC	6,27	5,92	7,07	6,91	67,98	55,81	87,32	85,94
	C_{SFC} (acid cafeic, mg·L^{-1})				C_{SFF} (catechină, mg·L^{-1})			
Material absorbant	**50 µL**	**100 µL**	**250 µL**	**500 µL**	**50 µL**	**100 µL**	**250 µL**	**500 µL**
Aligoté	38,1				2,10			
MtB	25,15	24,84	37,20	38,71	0,68	0,32	0,86	0,88
MtM	24,95	24,45	35,95	36,20	0,67	0,29	0,77	0,70
MtPILC	24,02	23,93	31,84	32,57	0,63	0,27	0,69	0,62

Nivelul IPT a scăzut până la 33 % în probele de vin tratat cu MtM de concentrație 50 µL și 100 µL comparativ cu proba-martor (**Tabel 6.5**). Cu cât raportul lungimilor de undă la 320 nm și 280 nm este mai mic, cu atât ponderea substanțelor cinamice în complexul fenolic este mai scăzută. Astfel că, în cazul vinului tratat 100 µL de absorbanți de tip MtB, conținutul polifenolilor totali a scăzut cu 57,70 %. Pentru vinul tratat cu MtM la aceeași concentrație, diminuarea C_{SFT} este de 58,89 %, iar pentru cel tratat cu MtPILC este de 59,17 %.

În cazul C_{SFC} din vinul tratat cu MtPILC, absorbția este de până la 37,20 % la un adaos de absorbant de 100 µL/10 mL vin, iar pentru C_{SFF} diminuarea este de 87,14% ,la același volum de absorbant.

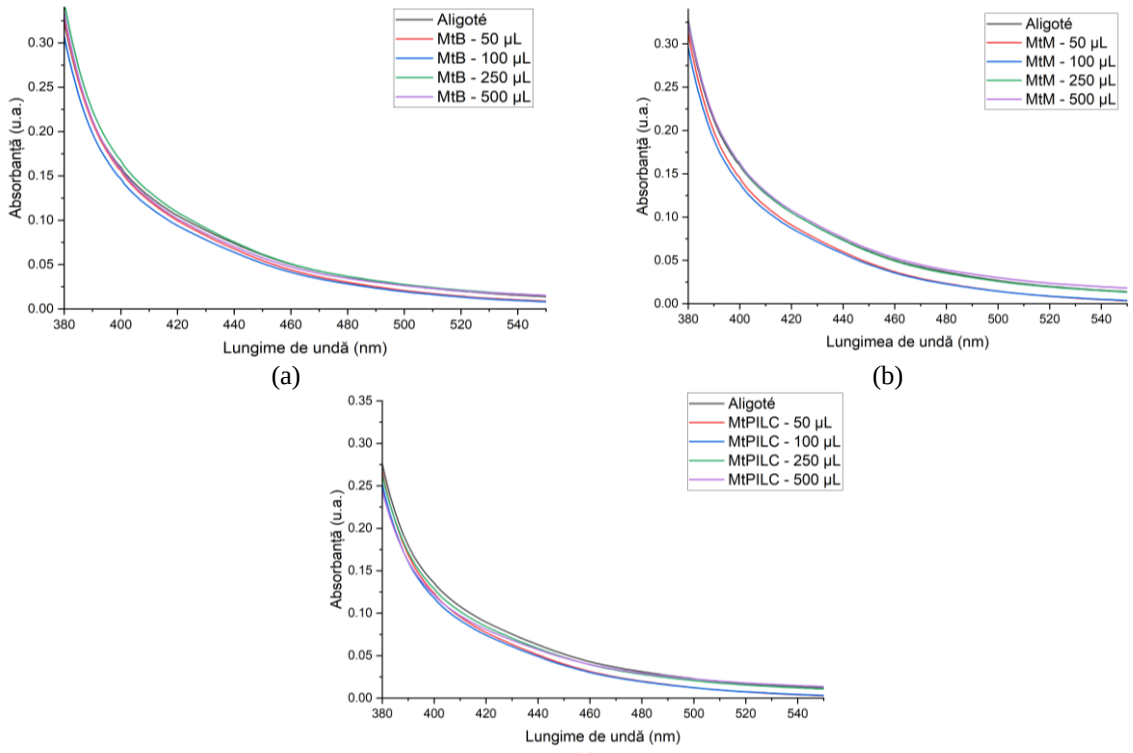


Fig. 6.14. Efectul materialelor absorbante de tip MtB (a), MtM (b) și MtPILC (c) în vinul Aligoté, determinat spectrofotometric în domeniul vizibil

Analizând rezultatele spectrofotometrice din domeniul vizibil prezentate în **Fig. 6.14.c** pentru vinul tratat cu cele probe de montmorillonit, se observă că spectrele de absorbție sunt diferite, deși se păstrează aceeași tendință de absorbție a polifenolilor nonflavonoizi. Se constată că în intervalul de 390 - 430 nm, are loc o diminuare a nonflavonoizilor prin tratarea vinului cu Mt-PILC. Același aspect este evident și în intervalul lungimilor de undă de 500 - 525 nm, această zonă fiind specifică prezenței compușilor antocianici [140].

6.3.4. Gradul de reținere al compușilor proteici în exces din vinul alb Sauvignon Blanc pe absorbanții: BtB, Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3

A fost selectat pentru cercetare un vin alb din soiul de struguri european de tip Sauvignon Blanc. Acesta a fost obținut în urma unui proces tehnologic specific vinurilor albe. Materia primă a fost cultivată și prelucrată la Microvinificația secției de Oenologie, aflată în cadrul Universității Tehnice a Moldovei din Republica Moldova.

Proba de vin a fost filtrată folosind un microfiltru de 0,45 μm și determinată spectrofotometric cu ajutorul aparatului UV-Vis de tip Analytik Jena Specord 250 Plus. În aceste cercetări experimentele au fost folosiți următorii reactivi: soluție de apă oxigenată (H_2O_2) 3 %, soluție de 0,2 N de hidroxid de sodiu și amestec formolic.

Ca materiale absorbante s-au folosit 6 soluții de bentonită diferite: bentonită autohtonă, iar din acest material s-a efectuat o purificare fracționată. Ca metodă comparativă de stabilitate proteică au fost testate în acest tip de vin alte două tipuri de bentonită sodică, și anume: bentonită China (BtC) și Neofil N116 (BtN).

În urma amestecului s-a constatat că BtB, Na-BtF1, Na-BtF2 și Na-BtF3 s-au omogenizat complet, rămânând constant în aceeași stare; la BtB s-a observat că după o scurtă perioadă de omogenizare are loc o separare a fazelor (după 10-15 min). Proba de bentonită sodică de tip BtC s-a omogenizat complet având textura unui gel, fiind constant în stare omogenă. Absorbantul de tip BtN de concentrație 5 % s-a solidificat (sub formă de gel), dar la agitare puternică se lichefiază (proprietate tixotropică) în proporție de 50 %. Au fost pregătite 31 probe de vin a câte 10 mL fiecare, după care acestea au fost filtrate. Probele de vin au fost pregătite pentru tratare cu bentonită la temperatura camerei. Eșantionul de vin alb a fost divizat în patru. Pentru fiecare absorbant argilos s-au alocat câte 5 probe de vin alb. A 31-a probă de vin, a fost considerată proba martor. Primul mini-eșantion a fost tratat cu BtB, al doilea cu Na-BtF1, al treilea cu Na-BtF2 al patrulea mini-eșantion cu Na-BtF3. Ultimele două mini-eșantioane de probe de vin au fost tratate cu BtC și BtN. Soluțiile de bentonită preparate de concentrație 5 % fiecare, au fost adăugate în fiecare probă de vin în volume diferite: 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 și 0,5 mL absorbant/10 mL vin. După adăugarea absorbanților, cele 4 mini-eșantioane de vin și proba-martor au fost centrifugate (350 rpm, 5 min) și păstrate timp 48 h la rece la temperatura de 2 °C, apoi încălzite până la temperatura de 19-20°C.

În prezenta cercetare experimentală s-au folosit testul de oxidabilitate (POM-test) și cel de stabilitate proteică la temperatura camerei. Pentru testarea nivelului proteic din vinul alb tratat, au fost prelevate câte 7 mL probă vin din fiecare mini-eșantion. Cantitatea de probă colectată a fost filtrată și analizată spectrofotometric.

În urma tratării vinului alb cu BtB, se observă cum raportul ionilor de hidrogen a crescut, iar pH-ul și conductivitatea au scăzut (**Fig. 6.15.a**). O posibilă explicație este dată de conținutul ridicat de acizi organici în probele de vin Sauvignon Blanc. Dintre cei patru absorbanți utilizați, vinul tratat cu Na-BtF1 prezentat în **Fig. 6.15.b** iese în evidență, datorită raportului de hidrogen scăzut, iar valorile pH-ului și conductivității vinului tratat sunt ridicate. O posibilă explicație este eliberarea de diferite elemente din bentonită (ionii de sodiu).

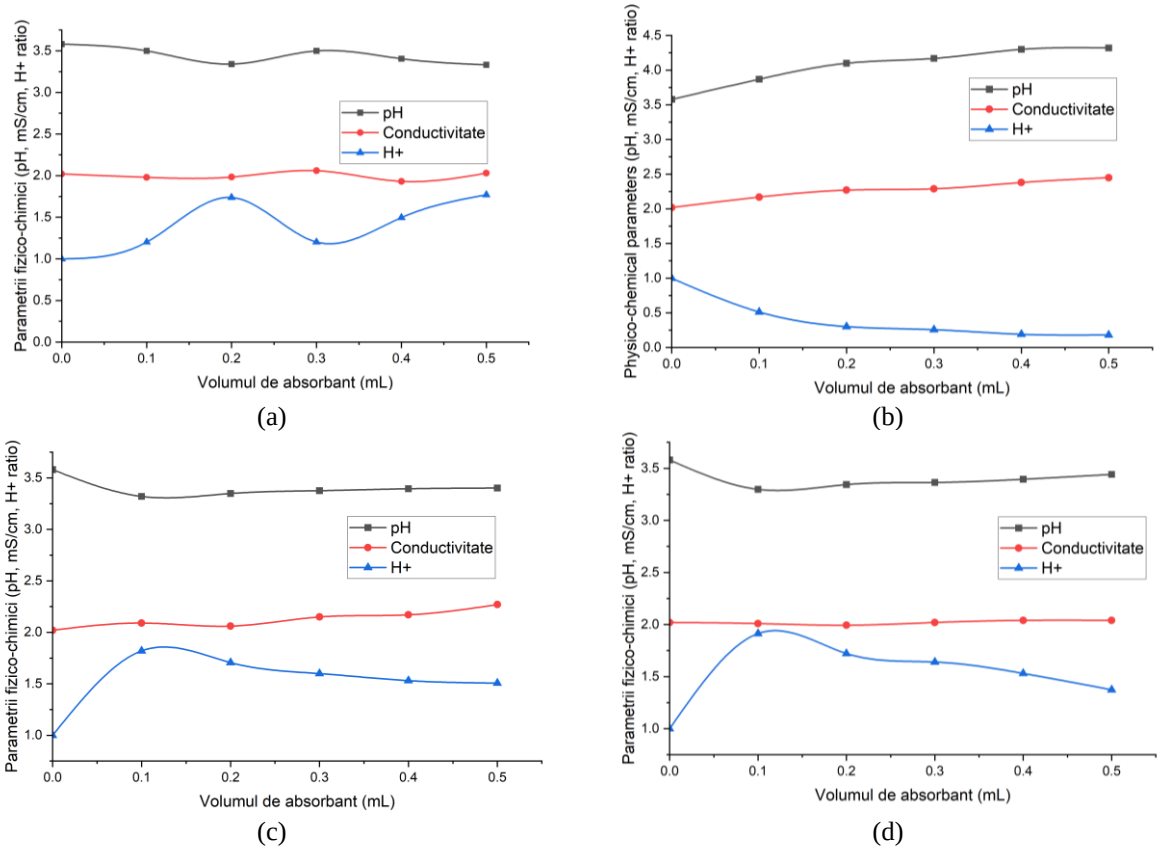


Fig. 6.15. Rezultatele determinărilor pH-ului, conductivității și raportului de hidrogen pentru probele de vin Sauvignon Blanc, tratate cu: BtB (a), Na-BtB1 (b), Na-BtB2 (c), Na-BtB3 (d)

În cazul vinului tratat cu Na-BtF2 (**Fig. 6.15.c**) și Na-BtF3 (**Fig. 6.15.d**) se observă cum pH-ul a scăzut, iar raportul ionilor de hidrogen a crescut; conductivitatea vinului este constantă în mediul dispers, ceea ce înseamnă creșterea acidității vinului alb.

Acest aspect este unul de interes, deoarece vinul trebuie menținut la un pH optim pentru inhibarea microorganismelor patogene precum *Brettanomyces*. În continuare, s-a determinat conținutul de azot aminic (N_{aminic}), prin metoda potențiometrică, valoarea inițială fiind de 791 mg/L în proba-martor (**Fig. 6.16.a**).

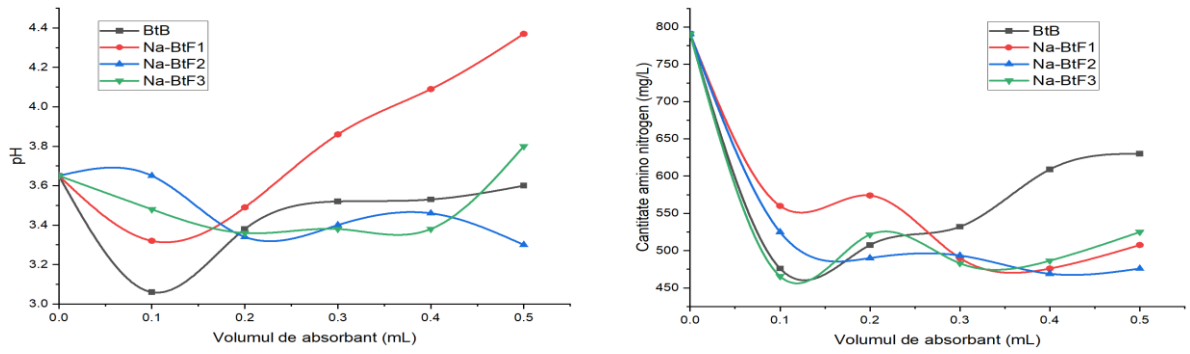
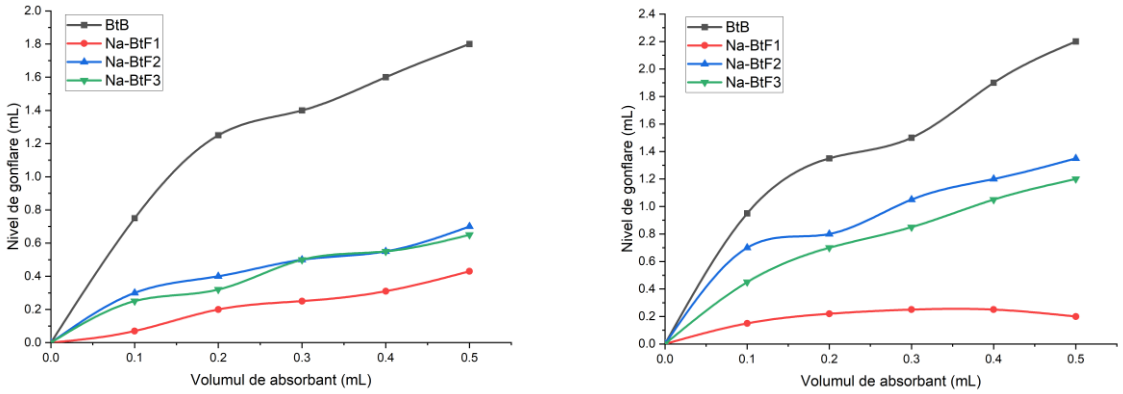


Fig. 6.16. Conținutul de azot aminic (a) și valoarea pH-ului (b) în momentul determinării potențiometrice în probele de vin alb Sauvignon Blanc

Pentru probele de vin alb tratate cu Na-BtF2 și Na-BtF1 se observă o scădere de până la 40 % din volumul inițial al N_{aminic}, la concentrațiile de 0,1 - 0,3 mL absorbant/10 mL vin (concentrația de 0,4 mL/10 mL vin fiind punctul de saturație).

Deși primele două fracții ale BtB sunt eficiente în vin asupra N_{aminic}, analizând rezultatele experimentale prezentate în **Fig. 6.16.a** și **Fig. 6.16.b**, se observă că Na-BtF1 are efect alcalinizant (pH de 4,37), iar Na-BtF2 ajută la creșterea pH-ului intrinsec al vinului (pH de 3,65) de până la 3,3 (pH optim). După tratarea vinului cu Na-BtF3 **(Fig. 6.16.a)**, la concentrația de 0,1 mL absorbant/10 mL vin, se observă un conținut mai scăzut de N_{aminic} de până la 42 %. În paralel cu determinarea potențiometrică, pH-ul probelor de vin tratate cu BtB **(Fig. 6.16.b)**, la concentrațiile de 0,2 - 0,4 mL absorbant/10 mL vin, este una constantă în jurul valorii de 3,5. Pentru probele de vin tratate cu Na-BtF3, la concentrațiile de 0,2 - 0,3 mL absorbant/10 mL vin, pH-ul este de 3,3 conform **Fig. 6.16.b**.



(a) (b)

Fig. 6.17. Nivelul de sediment din probele de vin alb Sauvignon Blanc, după 20 min (a), după 200 ore (b)

Conform rezultatelor prezentate în **Fig. 6.17**, se observă efectul Na-BtF1 asupra vinului alb, la concentrațiile de 0,2 - 0,4 mL/10 mL vin. Nivelul de gonflare a Na-BtF1 a scăzut, comparativ cu BtB**,** în procent de aproximativ 83% (după 20 min, respectiv după 200 h de contact probă bentonită în vin).

În cazul vinului tratat cu Na-BtF2, la concentrațiile de 0,1 - 0,4 mL/10 mL vin, comparativ cu BtB, nivelul de gonflare a scăzut cu 65 % (după 20 min), iar după 200 h cu 41 %, la 0,2 mL absorbant/10 mL vin. Pentru vinul tratat cu Na-BtF3, nivelul de gonflare a scăzut cu 74 % după o oră, la concentrația de 0,2 mL absorbant/10 mL vin, iar după 200 h cu 50 % (la 0,1 - 0,2 mL/10 mL vin). Această informație este de interes pentru producătorii de produse vinicole, deoarece în compoziția argilei gonflate în tancul de vin este reținut o parte din volumul acestuia; acest aspect indică faptul că au loc pierderi din volumul total al vinului și este de preferat să fie la un nivel cât mai scăzut.

Efectul cantității de absorbant

Conform **Fig. 6.18**, se poate observa un maxim de adsorbție în jurul lungimii de undă de 260 nm, zonă dominată de substanțe fenolice. În cazul vinului alb, principalele substanțe fenolice sunt cele hidroxicinamice și esterii acestora. Acești compuși se găsesc în intervalul lungimii de undă de 300 - 350 nm.

Intensitățile spectrelor de 260 - 280 nm și 310 - 350 nm, pot furniza informații primare despre conținutul grupelor C6-C3 (cinamic), C6-C3-C6 (flavonoide), despre conținutul polifenolilor totali. Intensitatea relativ mare la 310 - 340 nm, denotă o greutate crescută a hidroxicinamicilor în complexul total polifenolic. Acest aspect trebuie avut în vedere la tratamentele tehnologice ale vinului, deoarece un conținut exagerat de acizi cinamici crește riscul oxidării acestora însoțit de îmbrunirea vinurilor.

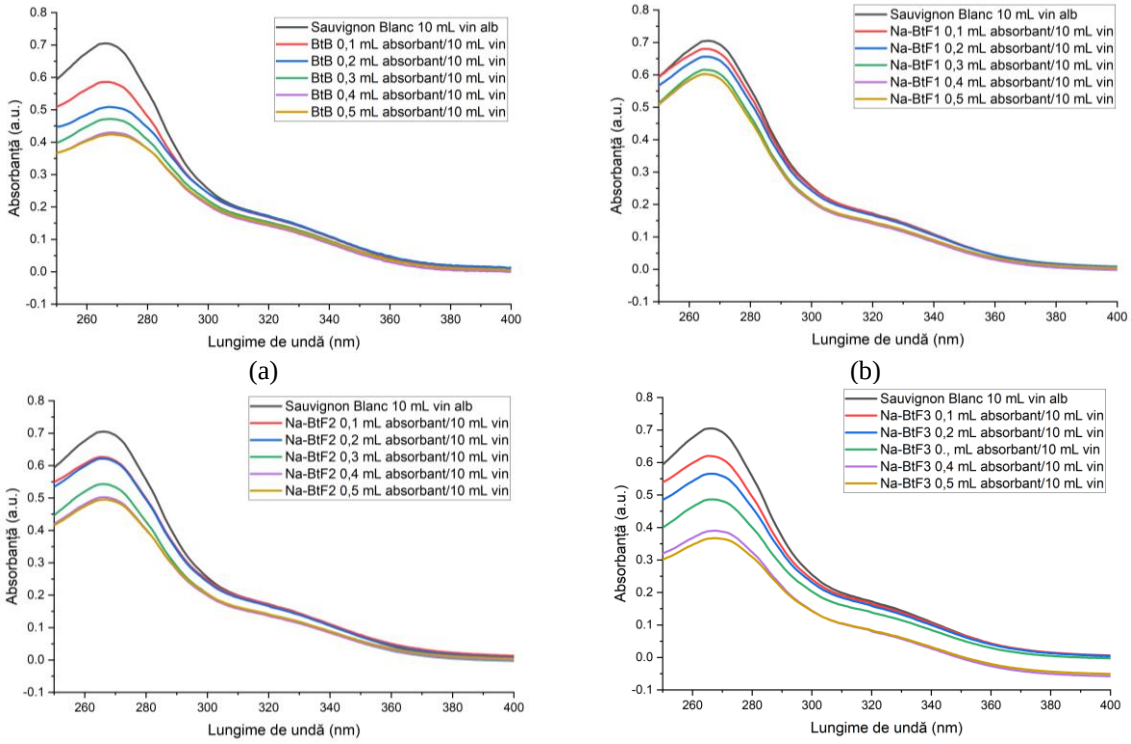


Fig. 6.18. Rezultatele analizelor spectrofotometrice in domeniul UV după tratarea vinului alb cu BtB (a), Na-BtB1 (b), Na-BtB2 (c), Na-BtB3 (d)

Prin tratarea vinului Sauvignon Blanc cu BtB, s-a constatat o maximă de absorbție în jurul lungimii de undă 270 nm (**Fig. 6.18.a**). În această zonă se află substanțele polifenolice totale și proteinele vinului. În intervalul de 300 - 330 nm, se observă cum vinul este mai puțin predispus la oxidare după tratarea sa cu 0,4 - 0,5 mL absorbant/10 mL vin. În cazul vinului tratat cu Na-BtF1 (**Fig. 6.18.b**) se observă o absorbție uniformă a proteinelor și polifenolilor totali ai vinului (catehine și flavone), la concentrații de 0,1 - 0,3 mL absorbant/10 mL vin, iar la 0,4 mL absorbant/10 mL vin este punctul de saturație. În zona de 320 - 370 nm, se observă o diminuare a substanțelor fenolice cinamice (acidul cafeic și cel ferulic). În zona de 350 - 400 nm se observă posibila eliminare a anumitor substanțe (polifenoli, antociani). Prin tratarea vinului cu Na-BtF2 (**Fig. 6.18.c**), la concentrațiile 0,1 - 0,4 mL, se observă o absorbție uniformă a complexului fenolic, și anume: compușii din grupele C6-C3 (cinamici) și C6-C3-C6 (flavonoizi).

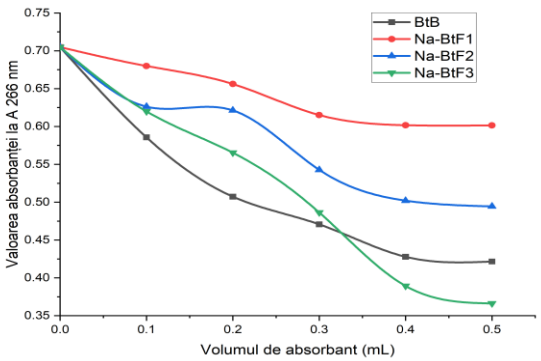
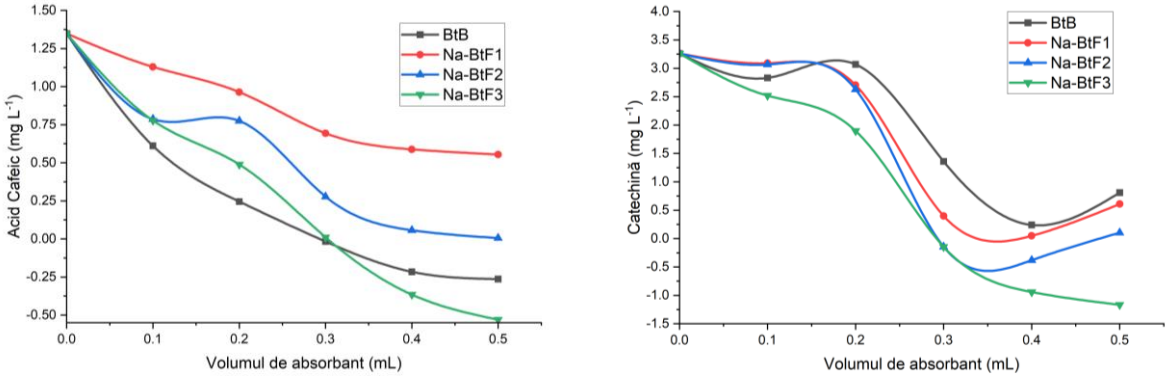


Fig. 6.19. Maxima de adsorbție la absorbanța de 266 nm pentru vinul Sauvignon Blanc

Concentrațiile de 0,4-0,5 mL/10 mL vin reprezintă punctele de saturație. Pentru vinul alb tratat cu Na-BtF3 (**Fig. 6.18.d**) se observă o creștere a absorbției compușilor fenolici

totali (SFT) și cinamici (SFC) la 0,1 - 0,3 mL absorbant/10 mL vin; pentru 0,4 - 0,5 mL absorbant/10 mL vin, are loc o regresie în regiunea compușilor polifenolici.

Din întregul interval de 250 - 270 nm, maximele de absorbție pentru compuși proteici sunt vizibile la lungimea de undă de 266 nm (**Fig. 6.19**). Vinul tratat cu Na-BtF1 și Na-BtF2 prezintă o uniformitate a adsorbției compușilor proteici urmată de o stagnare a adsorbției acestora. Punctul de saturație este atins la concentrații de 0,4 - 0,5 mL de absorbant. Cele mai bune rezultate au fost obținute în cazul utilizării Na-BtF3, la concentrații de 0,4 - 0,5 mL absorbant/10 mL vin, adsorbția proteinelor fiind de 48 %.



(a) **(b)**

Fig. 6.20. Impactul tratamentului vinului Sauvignon Blanc cu bentonită asupra SFC (a) și SFF (b)

Efectul Na-BtF3 asupra compoziției vinului alb, la concentrațiile de 0,1 - 0,2 mL absorbant/10 mL vin, a fost acela de diminuare a C_{SFC} (**Fig. 6.20.a**) cu 41 %, urmat de o regresie la 0,3 mL absorbant; în cazul C_{SFF} (**Fig. 6.20. b**), diminuarea a fost de 97 %, la concentrația de 0,3 mL absorbant. După tratarea vinului alb cu Na-BtF1, cu 0,4 mL absorbant, volumul C_{SFC} a scăzut (**Fig. 6.20.a**) cu 98,5 %, iar C_{SFF} a scăzut cu 58,9 %, la concentrația de 0,5 mL absorbant/10 mL vin. Pentru vinul alb tratat cu Na-BtF2**,** la concentrațiile de 0,4 - 0,5 mL, conținutul de SFF a scăzut până la 99,6 %. În continuare, s-a efectuat testul pentru determinarea gradului de oxidabilitate asupra vinului Sauvignon Blanc, după tratare cu cele patru serii de bentonită autohtonă purificată. Astfel că, pentru a prezenta mai clar rezultatul POM-testului, analiza s-a realizat pentru două absorbanțe și anume: cel standard A_{420nm} și $A_{520\ nm}$ (**Tabel 6.6**).

Tabel 6.6. Concentrațiile compuși fenolici totali și indicele comportamentului la oxidare (POM-test) la absorbanțe diferite (A_{420nm} și A_{520nm})

Materialul absorbant	**POM-test$_{420nm}$ (%)**					**POM-test$_{520nm}$ (%)**				
	0,1 mL	**0,2 mL**	**0,3 mL**	**0,4 mL**	**0,5 mL**	**0,1 mL**	**0,2 mL**	**0,3 mL**	**0,4 mL**	**0,5 mL**
Sauvignon Blanc	91,07					62,35				
BtB	19,51	13,90	13,80	16,37	19,51	15,46	29,03	31,26	20,24	15,46
Na-BtF1	16,45	13,25	11,83	12,96	16,45	12,67	28,88	12,59	13,69	12,67
Na-BtF2	13,38	13,04	11,01	11,84	13,38	28,58	25,11	12,11	23,94	25,58
Na-BtF3	12,33	11,98	9,87	10,35	12,33	17,81	19,42	12,01	17,43	17,81
	IPT					**C_{SFT} (Acid galic, mg/L)**				
Sauvignon Blanc	5,57					46,20				
BtB	4,8	4,45	4,07	3,80	3,79	23,60	13,28	6,18	5,90	2,18
Na-BtF1	5,34	5,14	4,72	4,59	4,60	46.93	36,80	25,43	22,84	24,34
Na-BtF2	4,99	4,95	4,27	4,03	4,01	30.70	30.95	11,69	5,70	6,90
Na-BtF3	4,95	4,62	4,00	3,24	3,09	29.35	20,88	5,76	3,58	3,42

Pentru seria de vin tratat cu BtB, a rezultat o diminuare a gradului de oxidabilitate de până la 85% la 0,2-0,3 mL absorbant; la concentrația de 0,4 mL, are loc precipitarea vinului. Pentru mini-eșantionul de vin tratat cu Na-BtF1 și Na-BtF2 diminuarea efectului de casare oxidativă este de 90 %, la concentrația de 0,4 mL absorbant. Conform rezultatelor din **Tabel 6.6** vinul tratat cu Na-BtF3 a prezentat cele mai bune rezultate ale POM-testului de până la 90 %, pentru concentrația de 0,3 mL absorbant/10 mL vin alb.

Asupra compușilor polifenolici totali (**Tabel 6.6**), cele mai bune rezultate pentru adsorbția C_{SFT}, au fost pentru vinul tratat cu Na-BtF3 cu 0,3 mL absorbant (după această concentrație are loc precipitarea C_{SFT}), urmat de Na-BtF2 cu 0,3 - 0,5 mL absorbant cu 99 %. Aceste informații ale C_{SFT} din vin, este de interes deoarece acești compuși au rolul de a ajuta la stabilitatea coloidală (prin coagularea proteinelor), prin caracterul lor reducător și de a păstra proprietățile organoleptice specifice vinului alb (culoarea).

Conform testului oxidativ de tip POM, cel mai bun rezultat al gradului de oxidabilitate a vinului obținut la lungimea de undă de 420 nm a fost de 88 % în cazul tratării acestuia cu Na-BtF3, folosind o concentrație de 0,2 - 0,4 mL absorbant/10 mL vin. La lungimea de undă de 520 nm, adsorbția a fost de 80 %, după tratarea vinului cu 0,3 mL absorbant/10 mL vin. Folosind Na-BtF3 la concentrația de 0,1 mL absorbant/10 mL vin, au fost înregistrate cele mai bune rezultate asupra conținutului de azot aminic din vin.

Conform testului de stabilitate a proteinelor, nivelul compușilor proteici din vinul alb Sauvignon Blanc a fost cel mai bine înregistrat spectrofotometric în jurul lungimii de undă de 270 nm. Cea mai bună eficiență de reținere a fost de 48 %, obținută prin utilizarea a 0,5 mL absorbant Na-BtF3/10 mL vin.

Conform testului POM, utilizarea BtB în vin a condus la o reducere a gradului de oxidabilitate cu 85 % prin tratare cu 0,3 mL absorbant. După tratarea vinului cu Na-BtF3 la concentrația de 0,4 mL, absorbția polifenolilor oxidați este de 91 %.

În paralel cu determinarea potențiometrică, s-a măsurat pH-ul vinului intrinsec și cel tratat. În timpul tratamentului cu cei patru absorbanți, valoarea pH-ului intrinsec de 3,58 a scăzut cu aproximativ 8 %. Totuși, pentru vinul tratat cu Na-BtF1 la concentrații de 0,3 - 0,5 mL absorbant/10 mL vin, valoarea pH-ului a crescut cu 20 %.

Indicele total de polifenoli a scăzut cu 45 % după tratarea vinului Sauvignon Blanc cu Na-BtF3 la concentrația de 0,5 mL/10 mL vin, urmat de Na-BtF1 cu 32 % la 0,5 mL absorbant/10 mL vin. Folosind Na-BtF2 (de 0,4–0,5 mL/10 mL vin) și Na-BtF3, la concentrația de 0,3 - 05 mL/10 mL vin, conținutul de substanțe hidroxicinamice a scăzut cu 80 %. Conținutul de substanțe fenolice de tip flavonoid a scăzut cu aproximativ 97% pentru Na-BtF2 în concentrații de 0,4–0,5 mL absorbant/10 mL vin, respectiv cu 99,2 % cu Na-BtF3 la concentrația de 0,3 mL absorbant/10 mL vin.

Într-un sistem dinamic precum formarea turbidității vinului, în care există substanțe cu mase moleculare și stări de agregare diferite, la interfața dintre particule și solvent au loc o serie de fenomene datorită stării energetice variate a suprafețelor adiacente, rezultând o rezervă de energie liberă, care provoacă o instabilitate accentuată. Ca rezultat, sistemele astfel formate nu sunt stabile termodinamic în raport cu masa mediului de dispersie. Reducerea acestei energii libere produce stabilitatea coloizilor din sistem, proces care se poate realiza prin scăderea tensiunii superficiale (σ) și / sau a zonei de interfază (S - suprafața mare dintre lamelele bentonitei hidratate). În sistemul dispersat al vinului tulbure, dimensiunea particulelor fazei dispersate este mică, iar forțele gravitaționale sunt neglijabile. Interacțiunile dintre ele sunt determinate de forțele de atracție și de respingere care acționează la distanțe scurte (forțe Van der Waals, forțe electrostatice, forțe sterice, forțe electrostatice). Stabilitatea acestor sisteme dispersate este determinată de valoarea acestor forțe de interacțiune [144, 145]. Factorul determinant al instabilității coloidale la vinurile albe este în proteinele speciale, care, la pH-ul mediului de dispersie (vinul), sunt electropozitive.

Stabilitatea coloidală eficientă a vinului predispus la tulbureală se realizează prin administrarea diferiților adjuvanți enologici, cum ar fi suspensia de bentonită, care reduce conținutul de componente instabile precum proteinele din vin. Bentonitele au ca substanță principală montmorillonitul, care se caracterizează printr-o structură lamelară și distanțe interlamelare în care există diferiți cationi. Montmorillonitul are în general o sarcină reziduală negativă care poate fi compensată de cationi din spațiul interlamelar. Formațiunile cristaline de montmorillonit din bentonită nu sunt strâns legate între ele, iar apa poate îndepărta aceste formațiuni, realizând fenomenul de umflare. Umflarea crește distanța dintre straturile paralele, crescând astfel foarte mult intervalul în care pot avea loc interacțiunile fizico-chimice implicate în legarea proteinelor (și a altor substanțe nedorite) la mineralul argilos [94, 146, 147].

Bentonita prezintă fenomene de suprafață (adsorbție) foarte puternice în raport cu masa sa [148], generate de caracterul său coloidal și sarcina electrică negativă. Administrată în vin, bentonita se dispersează sub formă coloidală și are un caracter general electronegativ. Proteinele din vinul tulbure au un caracter predominant electropozitiv și, în contact cu soluția de bentonită, formează agregate sub formă de floculi, care se vor sedimenta. Mecanismul de acțiune constă în flocularea proteinelor care se găsesc în stare dispersată în vin prin neutralizarea reciprocă a sarcinilor electrice bentonită - proteină [149].

Pe lângă forțele electrostatice de atracție dintre componentele sistemului, în apropierea straturilor de bentonită, la suprafața straturilor de argilă se produc fenomene de adsorbție, ca urmare a formării mai multor tipuri de legături fizico-chimice.

Intensitatea și viteza procesului de floculare depind de tipul de bentonită folosit, descrescând în următoarea ordine: bentonită activată > bentonită sodică > bentonită calcică. Din punct de vedere valoric, cantitatea de proteine adsorbită este în limitele de 30 / 85 mg sau 46 % din conținutul total de proteine la 1 gram de bentonită.

Bentonita sodică este preferată deoarece generează un spațiu mai generos între straturi după gonflare și astfel prezintă un potențial mai bun pentru fenomene de adsorbție și schimb ionic. Bentonita care a suferit un proces de gonflare, se comportă ca o structură formată din multiple formațiuni lamelare, cu o suprafață foarte mare [56] încărcată negativ și capabilă de schimb ionic cu sarcini de sens opus față de vin.

În procesele de „legare” a moleculelor de proteine, precum și a altor substanțe (responsabile de formarea fenomenului de turbiditate în vin) de montmorillonit din bentonită, sunt implicate mai multe interacțiuni de natură fizică și chimică, cum ar fi interacțiuni electrostatice, schimb de ioni, legături van der Waals etc. [60].

În principal, situsurile pozitive ale proteinelor se asociază cu porțiunile încărcate negativ ale soluției de bentonită gonflate, formând astfel agregate complexe argilo-proteice, care duc la destabilitatea soluției coloidale din vin, care creează turbiditate și la realizarea unor stabilități stabile, prin formațiuni de tip floculi. Acești floculi sunt îndepărtați prin procesele de filtrare, realizându-se astfel limpezirea și stabilitatea vinului.

6.3.5. Compararea argilei autohtone BtB cu cele de origine asiatică și americană (BtC și BtN)

Pe lângă cele patru tipuri de absorbanți (BtB, Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3), vinul alb Sauvignon Blanc a fost tratat cu alți doi absorbanți argiloși pe bază de bentonită sodică, aceștia fiind BtC și BtN. Acest lucru s-a făcut pentru o mai bună comparație a probelor de bentonită sodică cu proveniențe diferite.

Aceeași situație se observă și în cazul seriei de vin tratat cu BtN la concentrații de 0,1 - 0,3 mL absorbant/10 mL vin (vizibil în **Fig. 6.21**). Însă, pornind de la 0,4 mL absorbant de

BtN dispare acest fenomen, vinul fiind totodată mult mai clar (iar nuanța vinul este mult mai deschisă comparativ cu cel inițial)

În urma tratării vinului alb cu BtC, se observă cum raportul ionilor de hidrogen a crescut, iar pH-ul și conductivitatea au scăzut, iar după 0,2 mL absorbant valorile celor doi indici sunt relativ constante, rezultatele fiind evidente în **Fig. 6.21.a**.

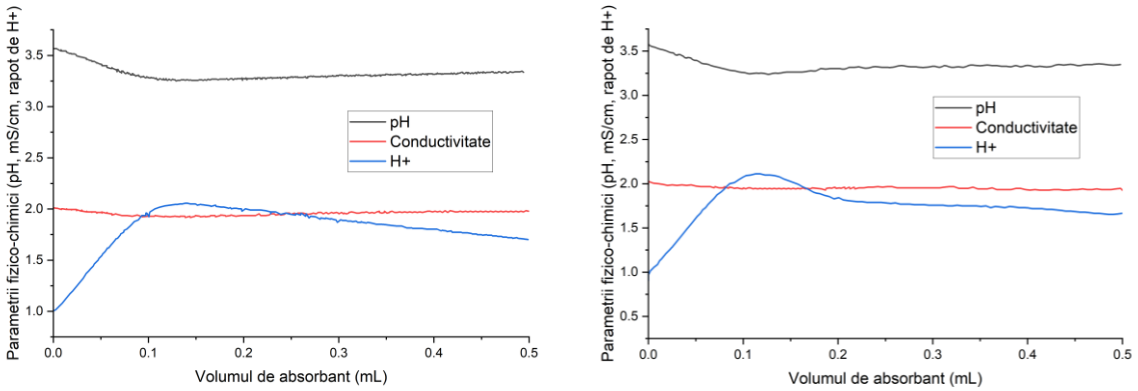


Fig. 6.21. Rezultatele determinărilor pH-ului, conductivității și raportului de hidrogen pentru probele de vin Sauvignon Blanc tratate cu BtC (a) și BtN (b)

Vinul alb Sauvignon Blanc tratat cu BtN prezentat în **Fig. 6.21.b** prezintă aceeași formă a rezultatelor pentru pH și conductivitate, cu modificări la raportul de hidrogen al vinului (este mai scăzut), odată cu creșterea volumului de bentonită. O posibilă explicație ar fi creșterea prezenței ionilor metalici în vin (cupru, zinc, magneziu, fier), care în concentrații mari (în cazul ionilor de cupru și de fier) provoacă fenomene de turbiditate în vin cunoscute sub numele de casări proteice.

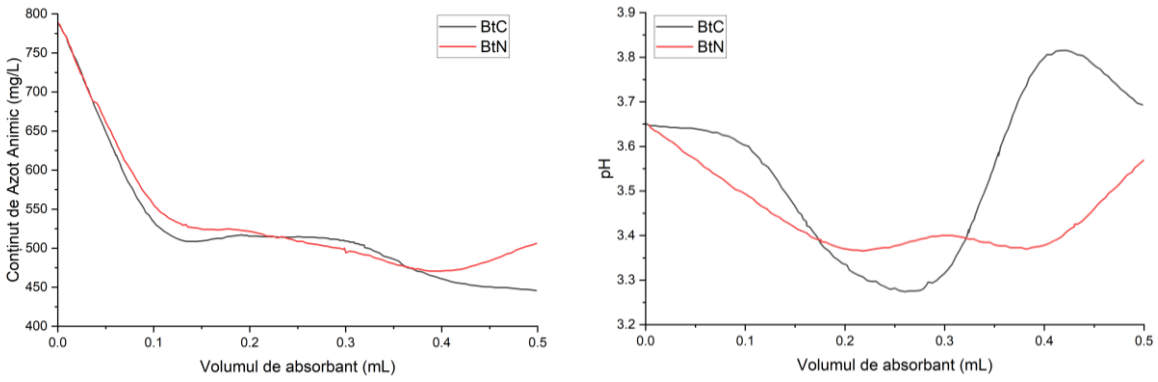
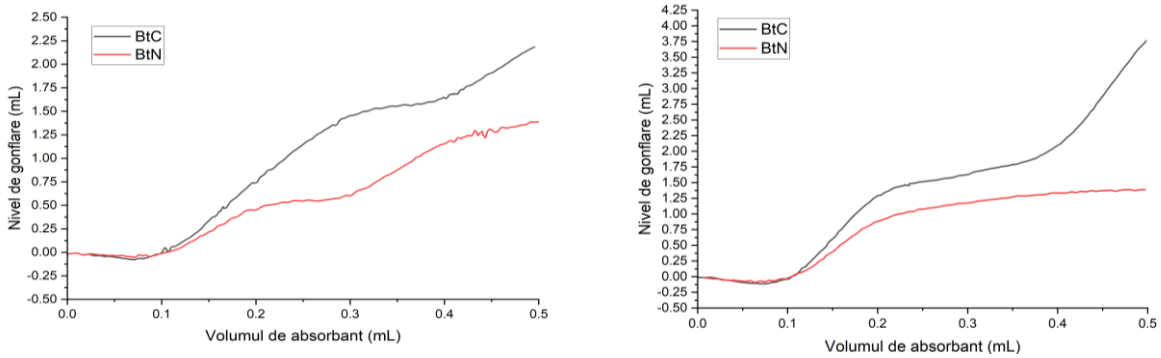


Fig. 6.22. Conținutul de azot aminic (a) și valoarea pH-ului la momentul determinării potențiometrice (b) în probele de vin alb Sauvignon Blanc

În **Fig. 6.22.a**, pentru probele de vin alb tratate cu BtC și BtN se observă o scădere de până la 44 % din volumul inițial al N_{aminic}, la concentrațiile de 0,4 mL și 0,5 mL absorbant/10 mL vin (concentrația de 0,3 mL / 10 mL vin fiind punctul de saturație pentru BtN). Cele două curbe ale N_{aminic} își păstrează aceeași formă a rezultatelor, cu ușoară diferențiere la concentrația de 0,1 mL și 0,3 mL absorbant (diferență fiind sub 7 %).

În **Fig. 6.22.b**. se observă cum absorbantul de tip BtC are efect alcalinizant la concentrația de 0,4 mL absorbant (pH = 3,8), iar BtN ajută la creșterea pH-ului intrinsec al vinului (pH de 3,65) de până la 3,37 (pH optim).

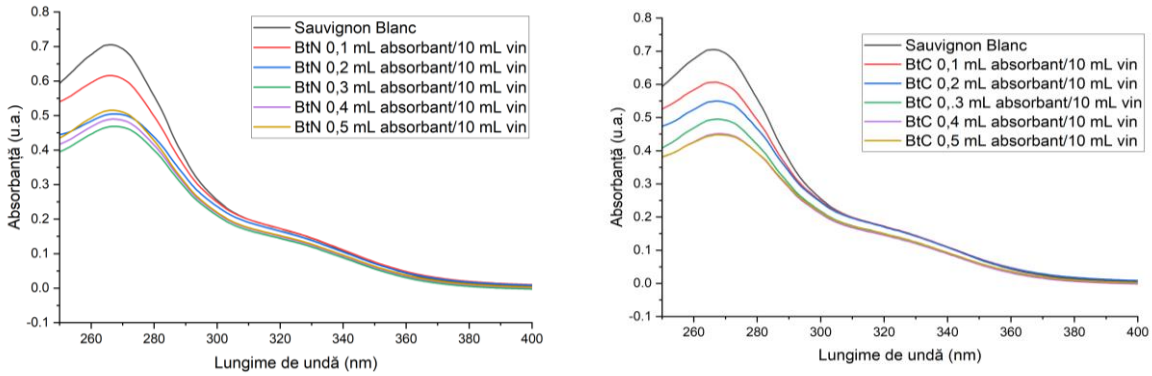
În paralel cu determinarea potențiometrică, pH-ul probelor de vin tratate cu BtN, la concentrațiile de 0,2 mL - 0,4 mL /10 mL vin, este una constantă în jurul valorii de 3,38 unități.



(a) (b)

Fig. 6.22. Conținutul de sediment prezent în probele de vin alb Sauvignon Blanc după 20 min (a); după 200 h(b)

Conform rezultatelor prezentate în **Fig. 6.22**, se observă efectele absorbanților BtC și BtN asupra vinului alb, la concentrațiile de 0,2 - 0,5 mL/10 mL vin. Gradul de gonflare a crescut, la adaos de peste 0,2 mL absorbant/10 mL vin**,** în procent de peste 90 % (după 20 min, respectiv după 200 h de contact probă bentonită în vin). În cazul BtN se observă în **Fig. 6.22.b** o stagnare a nivelului de sediment după 0,4 mL/10 mL vin, iar pentru BtC creșterea este exponențială.



(a) (b)

Fig. 6.23. Rezultatele analizei spectrofotometrice în domeniul UV după tratarea vinului alb Sauvignon Blanc cu BtN (a) și BtC (b)

Pentru vinul tratat cu BtC (**Fig. 6.23.a.**), se observă o maximă de absorbție ai compușilor fenolici în jurul lungimii de undă 260 - 275 nm, cu 0,4 mL și 0,5 mL absorbant/10 mL vin, respectiv o ușoară absorbție ai compușilor din grupa C6-C3-C6. În cazul vinului tratat cu BtN (**Fig. 6.23.b**.), s-a observat o absorbție a conținutului de biopolimeri, respectiv de substanțe fenolice și hidroxicinamice, în raport cu volumul de absorbant adăugat. Tot aici se observă că la 0,5 mL absorbant BtC/ 10 mL vin este punctul de saturație.

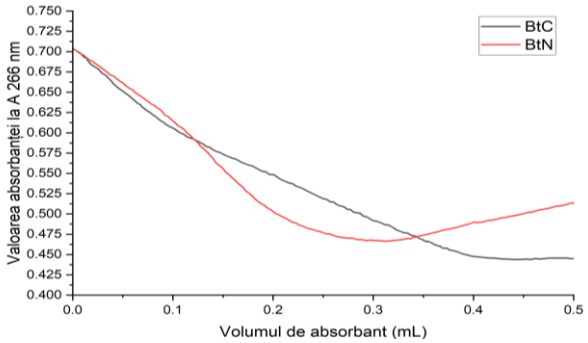
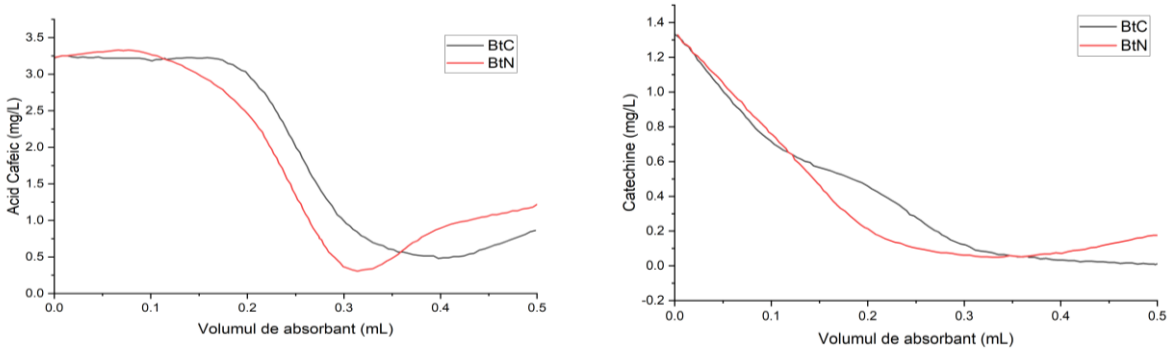


Fig. 6.24. Maxima de absorbție la 266 nm pentru vinul Sauvignon Blanc

În **Fig. 6.24.** vinul tratat cu BtC prezintă o uniformitate a adsorbției compușilor proteici urmată de o stagnare a adsorbției acestora (de până la 37 %). Punctul de saturație este atins la concentrația de 0,4 mL de absorbant. Pentru BtN, adsorbția este de până la 30 %, urmat de o regresie la concentrații de peste 0,3 mL absorbant/10 mL probă vin.



(a) (b)

Fig. 6.25. Influența tratării vinului Sauvignon Blanc cu bentonită asupra substanțelor fenolice cinamice (a) și cele flavonoide (b)

Efectul absorbanților de tip BtN și BtC asupra compoziției vinului alb, la concentrațiile de 0,1-0,3 mL absorbant/10 mL vin, a fost acela de diminuare a conținutului de compuși cinamici (**Fig. 6.25.a**), în procent de până la 90 %, urmat de o regresie pornind de la concentrația de 0,4 mL absorbanți. În cazul celor flavonoide (**Fig. 6.25.b**), diminuarea a fost de peste 85 %, la concentrațiile de 0,3 mL și 0,4 mL absorbant BtN/10 mL vin (concentrația de 0,5 mL absorbant/10 mL vin este punctul de regresie). Efectul BtC asupra nivelului de substanțe flavonoide este cel de adsorbție continuă, odată cu creșterea concentrației de absorbant, în procent de 95 % (la 0,4 mL absorbant și peste 99 % la 0,5 mL BtC/10 mL vin).

Tabel 6.7. Concentrațiile compuși fenolici totali și indicele comportamentului la oxidare (POM-test) la absorbanțe diferite (A_{420nm} și A_{520nm})

Material absorbant	**POM-test$_{420nm}$ (%)**					**POM-test$_{520nm}$ (%)**				
	0,1 mL	**0,2 mL**	**0,3 mL**	**0,4 mL**	**0,5 mL**	**0,1 mL**	**0,2 mL**	**0,3 mL**	**0,4 mL**	**0,5 mL**
Sauvignon Blanc	91,07					62,35				
BtC	38,54	34,48	21,86	30,63	34,19	19,31	19,03	12,19	13,29	14,03
BtN	41,08	38,93	20,23	19,46	19,45	19,75	19,03	12,13	11,09	10,97
	IPT					**SFT (acid galic, mg·L^{-1})**				
Sauvignon Blanc	5,57					46,20				
BtC	4,93	4,66	4,19	3,93	3,94	27,54	19,58	5,53	0,93	0,85
BtN	4,98	4,38	4,09	4,14	4,27	28,97	11,14	2,69	4,25	7,98

Pentru seria de vin tratat cu BtC, a rezultat o diminuare a gradului de oxidabilitate de până la 75 % la 0,1-0,3 mL absorbant; la concentrația de 0,4 mL, are loc precipitarea vinului. Pentru mini-eșantionul de vin tratat cu BtN diminuarea efectului de casare oxidativă este de 79%, la concentrația de 0,5 mL absorbant, conform rezultatelor din **Tabel 6.7**.

Asupra compușilor polifenolici totali, cele mai bune rezultate pentru adsorbția SFT, au fost pentru vinul tratat cu BtC cu 0.4 mL și 0.5 mL absorbant, urmat de BtN cu 0,3 - 0,4 mL absorbant, în procent de 27%. La lungimea de undă de 520 nm, același ordin de mărime (82 %) a fost obținut folosind 0,3-0,5 mL BtN/10 mL vin, iar pentru BtC cu 0,3 mL absorbant/10 mL vin (80 %).

6.3.6. Gradul de reținere al compușilor proteici în exces din vinurile locale pe absorbanții: MtB, MtPILC, k10B, AHK10, K10β-CD

Au fost selectate pentru cercetările experimentale două probe de vin albe și două probe de vin roșii, toate procurate din arealul județului Bacău. Aceste probe de vin nu au fost tratate cu agenți stabilizanți.

Ca materiale absorbante, pentru acest studiu s-au ales cinci probe de material argilos. Două dintre ele sunt cele pe bază de montmorillonit și anume: MtB și cel modificat chimic prin stâlpuire MtPILC. Celelalte trei materiale absorbante sunt pe bază de montmorillonit K10 (denumit k10B), respectiv cele modificate prin procesul de schimb ionic (denumit AHK10) și impregnate cu soluție de β-ciclodextrină (denumit K10β-CD).

Au fost pregătite 64 probe de vin, după cum este prezentat în **Tabelul 6.8**, obținute prin filtrarea a câte 10 mL de vin alb și roșu. Eșantionul de probe a fost pregătit pentru tratarea cu materiale absorbante la temperatura de 19 - 20 °C.

Peste fiecare probă de vin s-a adăugat câte un tip de absorbant (de concentrație 5%), de o anumită concentrație (150µL, 300µL și 500µL). Pentru fiecare absorbant argilos au fost alocate câte 4 probe de vin alb. Câte două probe de vin alb și roșu au fost considerate probe martor (vinul inițial și cel încălzit).

Primul mini-eșantion de probe de vin (câte trei probe de vin fiecare, în total 12) a fost tratat cu absorbantul natural MtB, al doilea cu MtPILC, al treilea cu k10B, al patrulea cu AHK10 și al cincilea cu K10β-CD. Absorbanții utilizați (de concentrație 5 % fiecare), au fost adăugați în fiecare probă de vin în volume diferite, respectiv: 150 µL, 300 µL și 500 µL absorbant/10 mL probă vin.

După adăugarea absorbanților, cele 5 mini-eșantioane de vin și probele martor, au fost agitate la 200 rpm, timp de 15 min, apoi îmbătrânite timp de 20 h la rece (2 - 4°C). După păstrarea lor la rece timp de 20 h, probele de vin sintetizate au fost încălzite la temperatura de 19 °C.

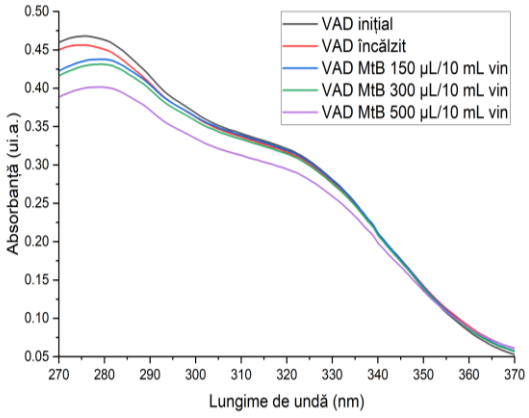
În continuare, probele martor și cele 5 serii de vin tratate cu cele cinci materiale absorbante pe bază de argilă (MtB, MtPILC, k10B, AHK10, K10β-CD) au fost încălzite la temperatura de 80 °C, timp de 30 min, apoi răcite până la temperatura de 21 °C.

Pentru testarea nivelului proteic din vinul tratat, s-au extras câte 3 mL probă vin din fiecare mini-eșantion. Cantitatea de probă colectată a fost analizată spectrofotometric. Pentru acest tip de analiză a fost necesară diluarea probelor de vin astfel: pentru probele de vin albe în raport de 1:30, iar pentru cele roșii în raport de 1:60. După tratarea vinurilor cu soluții absorbante și supuse testului termic de stabilitate proteică, s-au efectuat o serie de determinări, acestea fiind următoarele: de turbiditate, cu ajutorul unui nefelometru, de pH, conductivitatea electrică, respectiv conținutul zahăr (cu ajutorul unui refractometru).

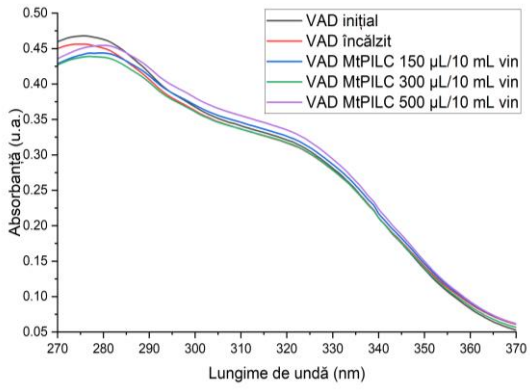
Tabel 6.8. Eșantionul probelor de vinuri locale tratate cu diferiți absorbanți

Nr. crt.	Volum absorbant (µL)	MtB	MtPILC	k10B	AHK10	K10β-CD
	Vin alb local 1 - VAD					
1.	**150**	P1 - MtB1	P4 - MtPILC1	P7- k10B1	P10-AHK10.1	P13- K10β-CD.1
2.	**300**	P2 - MtB2	P5 - MtPILC2	P8- k10B2	P11-AHK10.2	P14- K10β-CD.2
3.	**500**	P3 - MtB3	P6 - MtPILC3	P9- k10B3	P12-AHK10.3	P15- K10β-CD.3
4.	**0**	P16 -martor (vin alb VAD)				
	Vin alb local 2 - VAM					
5.	**150**	P17- MtB1	P20- MtPILC1	P23- k10B1	P26- AHK10.1	P29- K10β-CD.1
6.	**300**	P18- MtB2	P21- MtPILC2	P24- k10B2	P27- AHK10.2	P30- K10β-CD.2
7.	**500**	P19- MtB3	P22- MtPILC3	P25- k10B3	P28- AHK10.3	P31- K10β-CD.3
8.	**0**	P32- martor (vin alb VAM)				
	Vin roșu local 1 - VRD					
9.	**150**	P33- MtB1	P36- MtPILC1	P39- k10B1	P42- AHK10.1	P45- K10β-CD.1
10.	**300**	P34- MtB2	P37- MtPILC2	P40- k10B2	P43- AHK10.2	P46- K10β-CD.2
11.	**500**	P35- MtB3	P38- MtPILC3	P41- k10B3	P44- AHK10.3	P47- K10β-CD.3
12.	**0**	P48- martor (vin roșu VRD)				
	Vin roșu local 2 - VRM					
5.	**150**	P49- MtB1	P52- MtPILC1	P55- k10B1	P58- AHK10.1	P61- K10β-CD.1
6.	**300**	P50- MtB2	P53- MtPILC2	P56- k10B2	P59- AHK10.2	P62- K10β-CD.2
7.	**500**	P51- MtB3	P54- MtPILC3	P57- k10B3	P60- AHK10.3	P63- K10β-CD.3
8.	**0**	P64- martor (vin roșu VRM)				

Analizând efectele celor 5 tipuri de absorbanți asupra vinului alb denumit VAD prezentate în **Fig. 6.26**, se observă că cele mai bune rezultate s-au înregistrat pentru absorbanții de tip MtB, urmat de AHK10 și K10β-CD, fiecare la concentrațiile de 500 µL/10mL probă de vin. În cazul vinului VAD tratat cu MtPILC (**Fig. 6.26.b**), se observă că acest absorbant păstrează structura vinului, iar conținutul polifenolic este modificat într-un procent mic. Însă la o concentrație de peste 300 µL, se observă că are loc precipitarea compușilor polifenolici și posibil alte elemente din compoziția vinului.



(a)



(b)

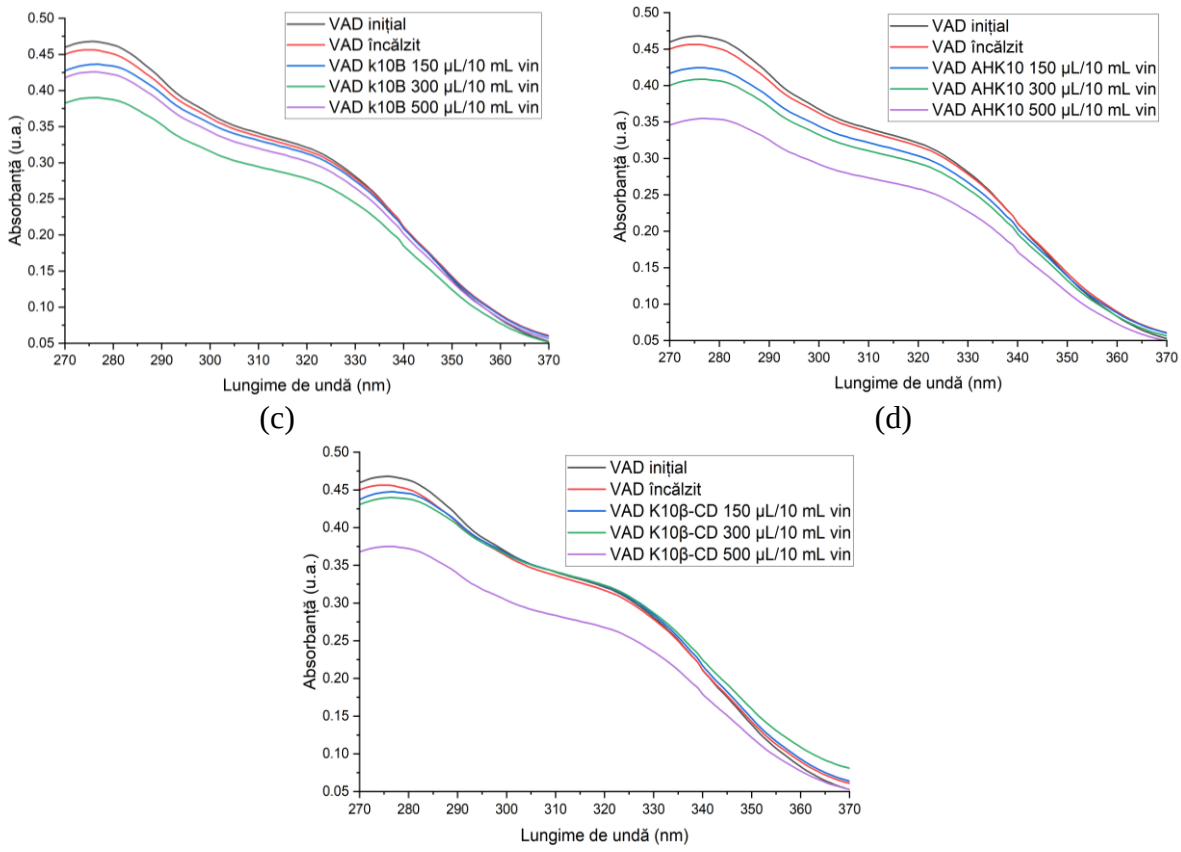
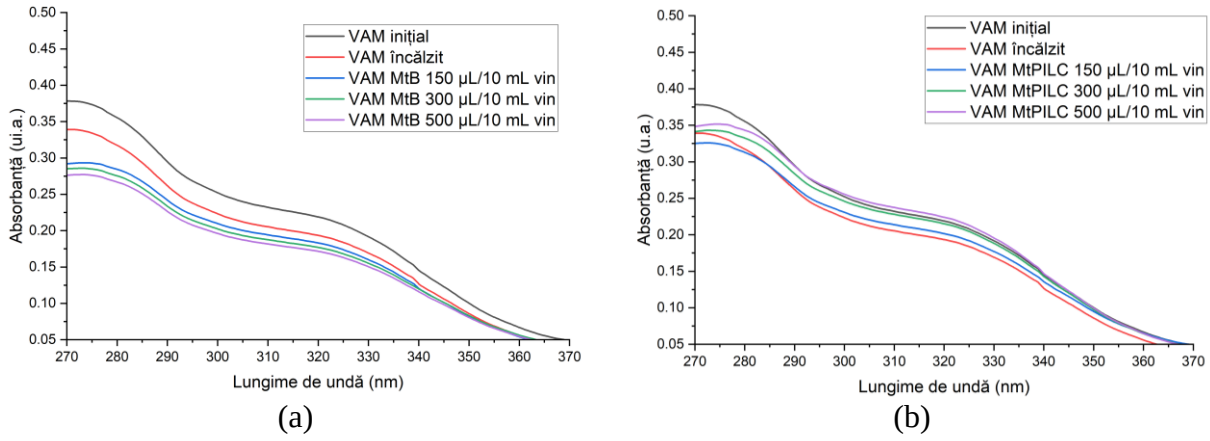


Fig. 6.26. Efectul materialelor absorbante de tip MtB (a), MtPILC (b), k10B (c), AHK_{10} (d) și K_{10}β-CD (e) în vinul alb VAD, determinat spectrofotometric în domeniul ultraviolet

În **Fig. 6.27** sunt prezentate rezultatele analizelor spectrofotometrice pentru cel de-al doilea tip de vin alb denumit VAM. Din aceste rezultate se observă că cea mai mare absorbție a complexului polifenolic din vin s-a înregistrat pentru absorbantul de tip montmorillonit K10 modificat prin schimb ionic (**Fig. 6.27.d**), respectiv cel impregnat cu β-ciclodextrină (**Fig. 6.27.e**). Pentru vinul tratat cu absorbantul de tip MtM se observă că nivelul polifenolic a crescut, pornind de la concentrația de 300 µL/10 mL vin (**Fig. 6.27.b**).



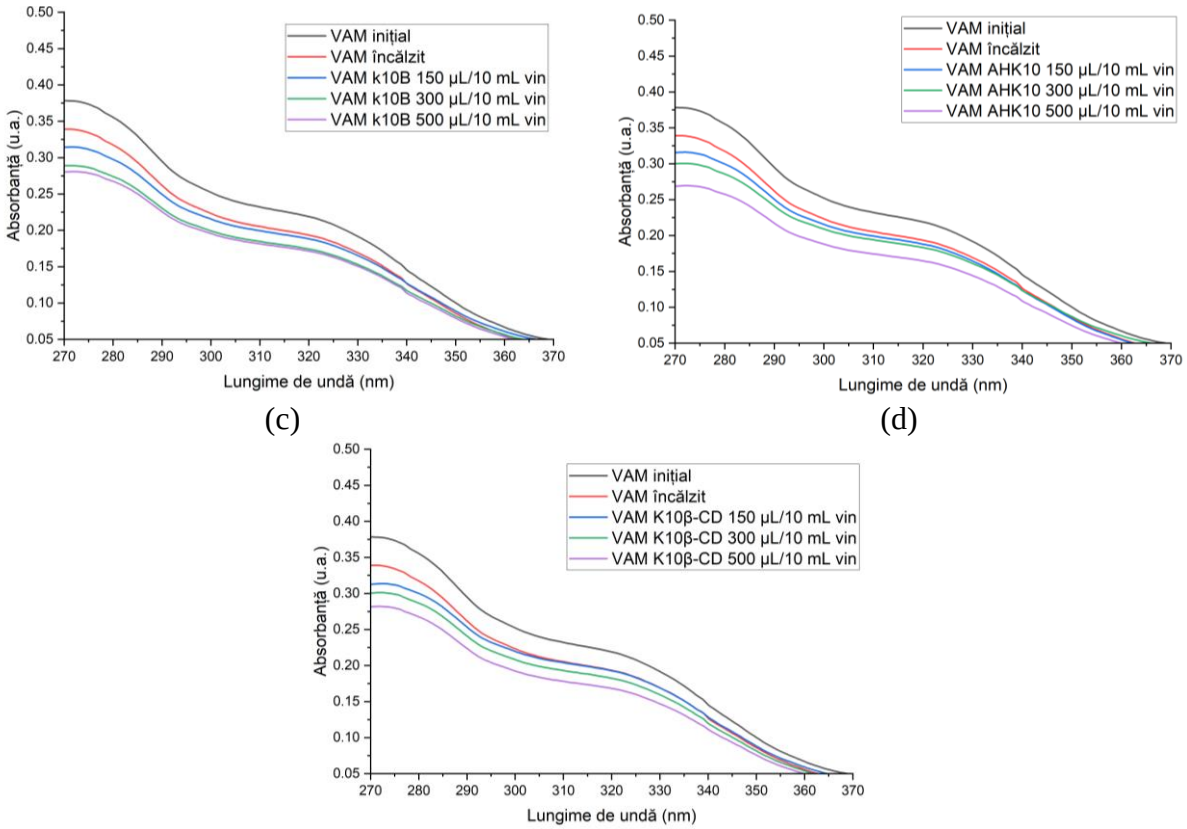
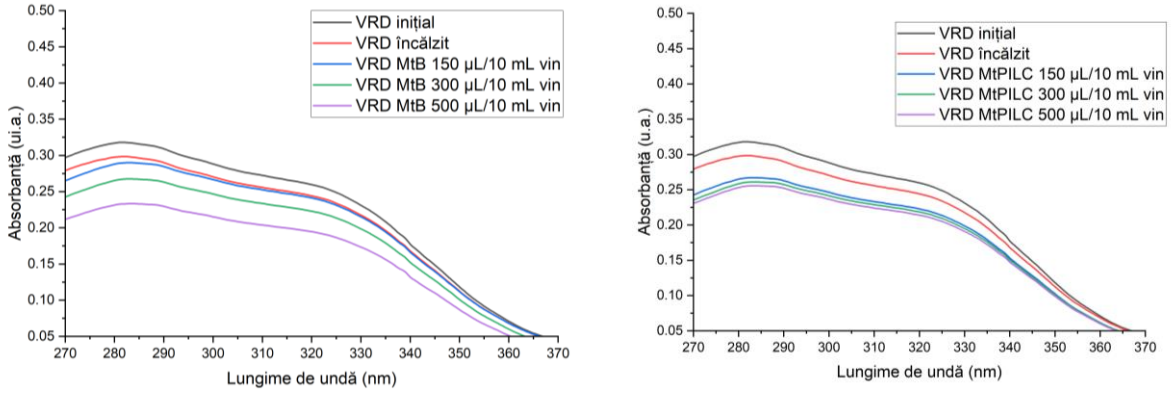


Fig. 6.27. Efectul materialelor absorbante de tip MtB (a), MtPILC (b), k10B (c), AHK_{10} (d) și K_{10}β-CD (e) în vinul alb VAM, determinat spectrofotometric în domeniul ultraviolet

În cazul tratării vinului roșu (denumit VRD) prezentat în **Fig. 6.28.d** cu aceleași materiale absorbante, se observă că pentru AHK10 la concentrația de 500 µL, au loc creșteri de absorbție al complexului polifenolic. Aici se observă un raport constant între volumul de absorbant adăugat și nivelul polifenolic absorbit. Similar, se observă și în cazul **Fig.6.28.e**, după tratarea vinului roșu VRD cu AHK10 impregnat cu β-ciclodextrină. În cazul tratării acestui tip de vin cu MtM se observă că are loc o absorbție ridicată, la concentrația de 150 µL de absorbant, iar peste această valoare absorbția este minimă.



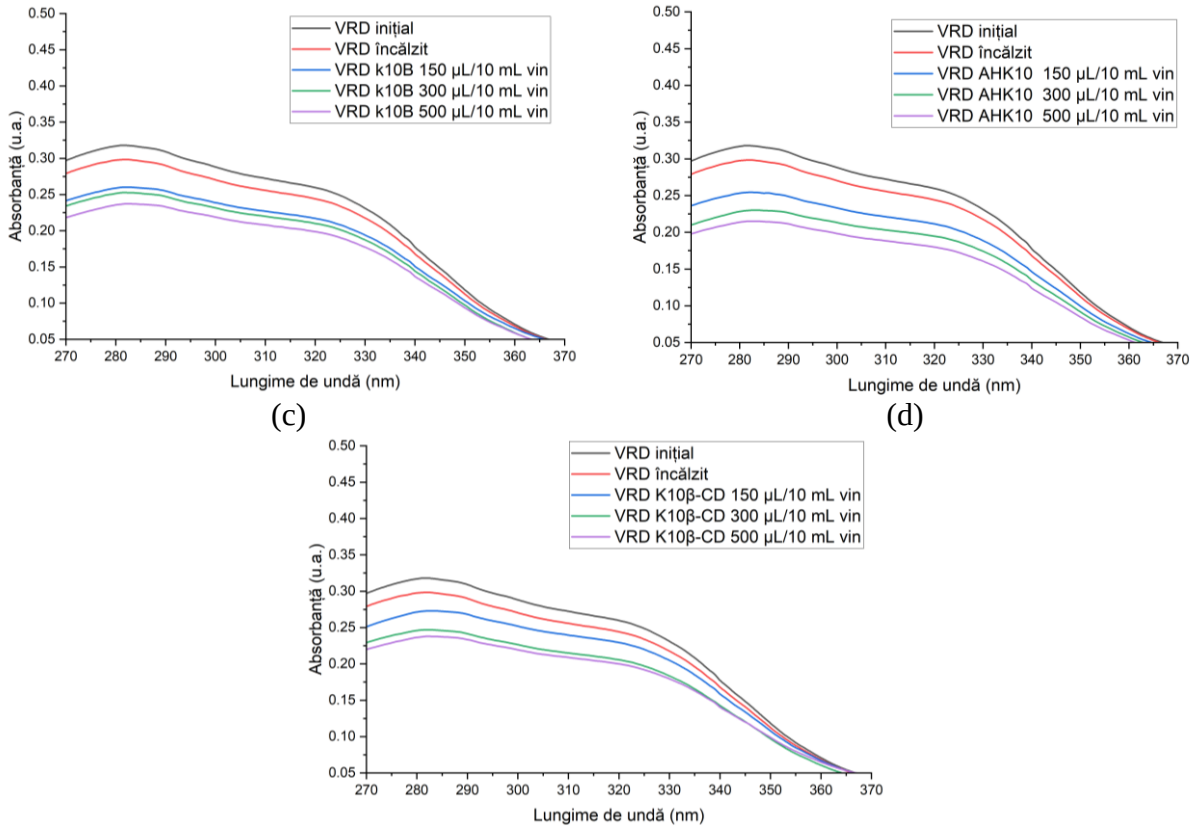
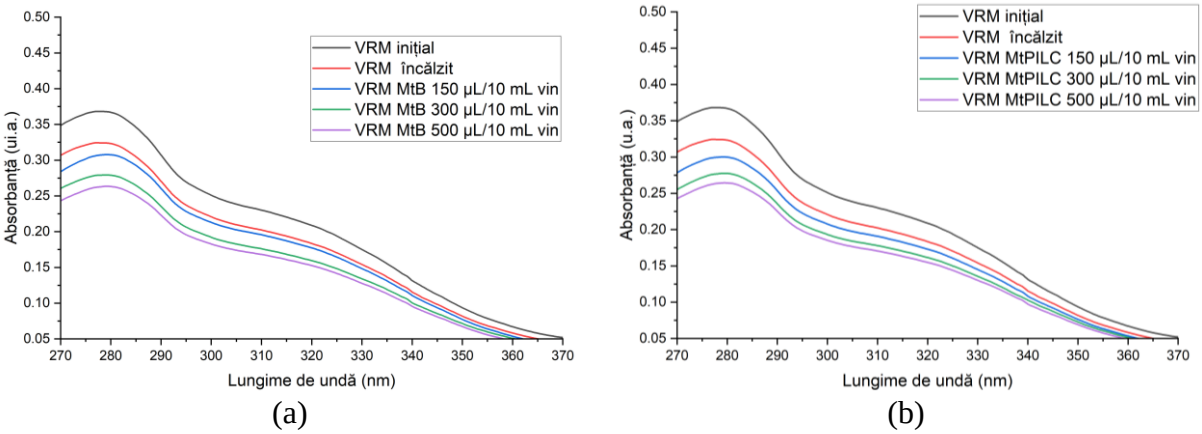


Figura 6.28. Efectul materialelor absorbante de tip MtB (a), MtPILC (b), k10B (c), AHK10 (d) și K10β-CD (e) în vinul roșu VRD, determinat spectrofotometric în domeniul ultraviolet

În **Fig. 6.29** specific vinului roșu VRM, se observă că cel mai mare grad de absorbție al polifenolilor nonflavonoizi este dat de AHK10 la concentrațiile de 500 µL și 300 µL. Însă, vinul tratat cu MtM (**Fig.6.29.b**) și K10β-CD (**Fig. 6.29.e**) prezintă o absorbție selectivă a compușilor polifenolici de tip cinamici, în intervalul lungimilor de undă de 310 - 335 nm.



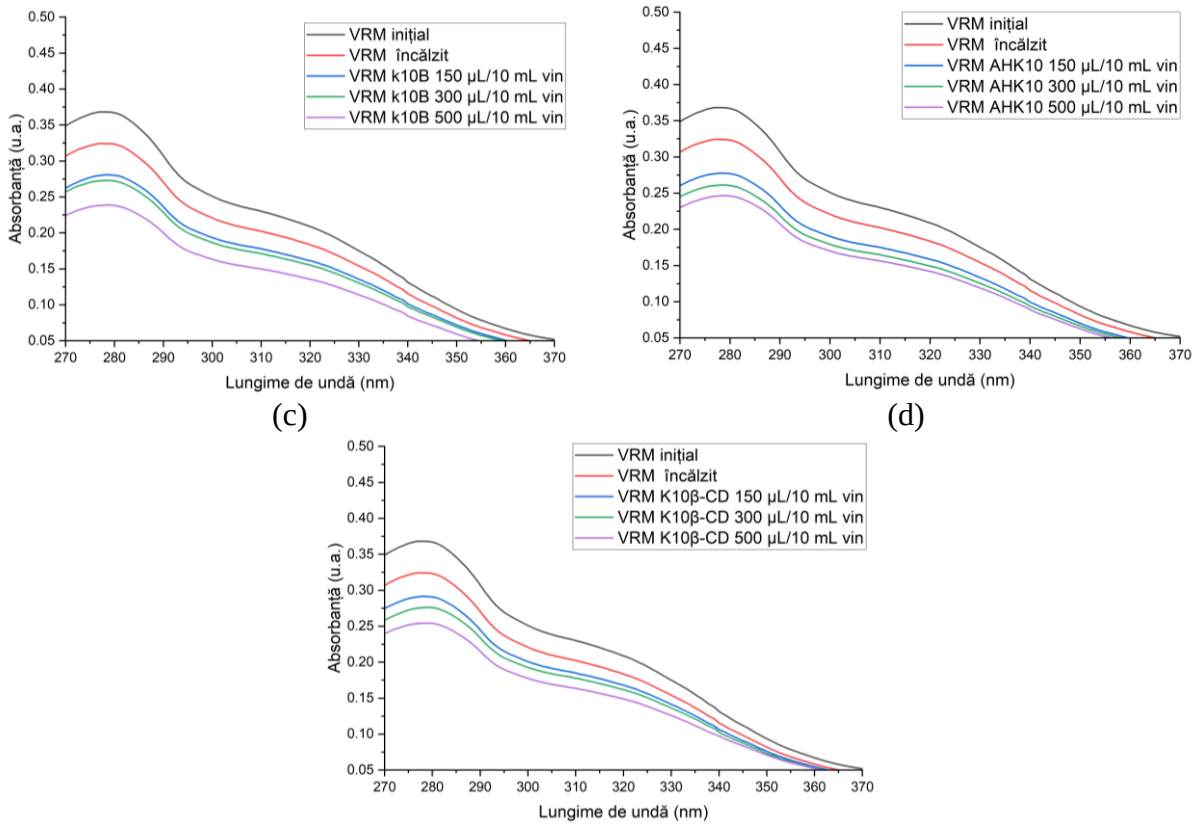


Figura 6.29.Efectul materialelor absorbante de tip MtB (a), MtPILC (b), k10B (c), AHK10 (d) și K10β-CD (e) în vinul roșu VRM, determinat spectrofotometric în domeniul ultraviolet

În **Tabelele 6.9** și **6.10** sunt prezentați parametrii fizico-chimici rezultați în urma tratării vinurilor albe, respectiv cele roșii cu materialele absorbante selectate. După efectuarea testelor de turbiditate, s-a constatat că pentru vinul alb denumit VAD s-au înregistrat cele mai mici valori ale turbidității în valoare de 3,95 NTU, prin tratare cu 500 µL K10-βCD.

În urma tratării vinului alb VAD cu MtPILC, s-a înregistrat cea mai mare turbiditate în valoare de 16,55 NTU. În cazul vinului alb VAM s-a determinat că absorbantul K10-βCD cu concentrația de 500 µL a obținut cea mai mică turbiditate în valoare de 1,53 NTU. În același timp vinul tratat cu MtPILC a înregistrat cea mai mare turbiditate de 13,2 NTU. În cazul vinurilor roșii, tratate cu MtPILC la concentrația de 150 µL, s-a obținut cea mai mare turbiditate în valoare de 13,58 NTU pentru vinul VRD, respectiv 28 NTU pentru vinul roșu VRM.

Din punct de vedere al acidității reale, pentru probele de vin VAD cele mai mici valori au fost înregistrate prin tratarea loc cu absorbanți montmorillonit K10 la concentrațiile 300 µL, respectiv 500 µL. Cea mai mare valoare a pH-ului a fost obținută prin tratarea cu MtPILC. Se observă că această creștere este în raport cu volumul de absorbant. Pentru vinul VAM cel mai mic pH s-a înregistrat pentru absorbantul AHK10 la concentrație de 300 µL, respectiv 500 µL. În cazul probelor de vin roșii, cea mai valoare a pH-ului s-a înregistrat pentru AHK10 la concentrație de 300 µL. În cazul vinului roșu VRM cele mai mari valori ale pH-ului s-au înregistrat pentru K10-βciclodextrină.

Tabel 6.9. Determinarea parametrilor fizico-chimici pentru vinurile albe din arealul județului Bacău

Probe de vin alb	Turbiditate (NTU)			pH			Conductivitate electrică (µS/cm)			Conținutul de zahăr g/dm^3		
	150 µL	**300 µL**	**500 µL**	**150 µL**	**300 µL**	**500 µL**	**150 µL**	**300 µL**	**500 µL**	**150 µL**	**300 µL**	**500 µL**
VAD inițial	**17,20**			**3,11**			**1060**			**3,76**		
VAD încălzit	21,23			3,18			1205			3,44		
VAD + MtB	8,17	6,83	6,10	317	3,15	3,09	1223	1186	1206	3,17	2,76	2,71
VAD + MtPILC	16,55	12,05	9,29	3,12	3,11	3,11	1252	1261	1247	3,07	2,91	2,73
VAD + k10B	11,58	11,03	10,30	3,07	3,05	3,01	1127	1064	1040	3,67	3,76	3,79
VAD + AHK_{10}	13,12	7,20	4,65	3,08	3,07	3,07	1149	1095	1014	3,58	3,66	3,76
VAD + K_{10}β-CD	8,68	5,21	3,95	3,07	2,91	2,87	1056	1100	997	3,38	3,56	3,68
VAM inițial	**14,34**			**3,26**			**966**			**2,96**		
VAM încălzit	18,41			3,37			1155			2,78		
VAM + MtB	12,23	8,35	7,91	3,16	3,15	3,13	1162	1202	1180	2,74	2,69	2,67
VAM + MtPILC	13,20	11,81	10,74	3,15	3,16	3,17	1251	1257	1170	2,62	2,42	2,39
VAM + k10B	9,74	8,04	8,01	3,06	3,05	3,01	1075	1040	1068	3,15	2,79	2,82
VAM + AHK_{10}	9,64	7,58	7,15	3,03	2,95	2,89	1187	1083	1029	2,90	2,83	2,94
VAM + K_{10}β-CD	5,71	2,01	1,53	3,13	3,05	3,04	1123	982	1040	2,91	2,94	3,11

Din punct de vedere al conductivității electrice, valorile minime au fost înregistrate pentru probele de vin VAD în urma tratării cu absorbantul K10-βCD la un volum de 500 µL cu o valoare 197 µS/cm. În cazul vinului alb VAM același material absorbant K10-β-CD la o concentrație de 300 µL, s-a obținut cele mai mici conductivități.

Valorile maxime de 1257 µS/cm ale conductivității s-au obținut prin tratarea cu MtPILC la concentrație 300 µL. În cazul vinurilor roșii valoare minimă a conductivității este de 802 µS/cm pentru tratarea cu K10 brut.

Valoarea maximă de 1133 µS/cm a conductivității este obținută la tratarea cu MtB. În cazul tratării vinului VRM, K10 brut a obținut valoarea minimă de 1528 µS/cm, respectiv 1755 µS/cm după tratarea cu MtPILC.

Tabel 6.10. Determinarea parametrilor fizico-chimici pentru vinurile roșii din arealul județului Bacău

Probe de vin alb	Turbiditate (NTU)			pH			CE (µS/cm)			Conținutul de zahăr g/dm^3		
	150 µL	**300 µL**	**500 µL**	**150 µL**	**300 µL**	**500 µL**	**150 µL**	**300 µL**	**500 µL**	**150 µL**	**300 µL**	**500 µL**
VRD inițial	**13,18**			**2,92**			**965**			**2,96**		
VRD încălzit	13,73			3,38			1141			2,53		
VRD + MtB	9,20	7,25	4,00	3,10	3,11	3,11	1133	1076	956	2,22	2,11	2,05

VRD + MtPILC	13,58	11,24	9,03	3,03	3,19	3,2	982	889	936	2,31	2,26	1,96
VRD + k10B	10,80	7,27	6,22	3,21	3,23	3,22	970	874	802	2,53	2,69	2,53
VRD + AHK_{10}	11,13	9,60	5,04	2,84	2,80	2,81	1571	1599	1556	2,68	2,7	2,63
VRD + K_{10}β-CD	9,21	8,09	5,25	3,01	2,91	2,90	1014	930	2055	2,88	2,31	2,11
VRM inițial	**13,18**			**2,83**			1642			**2,79**		
VRM încălzit	26,00			3,35			1709			2,58		
VRD + MtB	12,06	16,09	18,56	3,15	3,06	3,07	1726	1651	1495	1,93	2,32	2,11
VRD + MtPILC	24,01	24,19	28,00	3,14	3,15	3,15	1665	1712	1755	1,93	1,96	1,98
VRD + k10B	10,03	9,05	7,35	3,27	3,24	3,24	1582	1528	1548	2,47	2,75	2,74
VRD + AHK_{10}	7,67	6,02	4,09	3,25	3,19	3,17	1741	1740	1652	2,75	2,31	1,88
VRD + K_{10}β-CD	7,86	4,89	3,41	3,29	3,28	3,27	1756	1700	1697	2,53	1,88	1,88

Conținutul de zahăr din probe de vin albe, respectiv roșii s-a determinat prin măsurători refractometrice. Pentru vinurile albe, valorile sunt cuprinse în intervalul de 2,39 –3,79 g/dm^3. Valoarea maximă a conținutului de zahăr în vinurile VAD este de 3,79 g/dm^3, depășind valoarea inițială de 3,76 g/dm^3, după tratare cu k10B la concentrație de 500 µL. Cel mai mic conținut de zahăr s-a obținut pentru proba de vin alb VAM după tratare cu MtPILC. În cazul vinurilor roșii conținutul de zahăr este cuprins între valorile 1,93 – 2,96 g/dm^3, valoarea minimă fiind înregistrată pentru vinul roșu VRM tratat cu MtPILC cu 150 µL absorbant/10 mL vin.

În concluzie, în cazul tratării vinului alb VAD cu absorbantul de tip K10β-CD s-a observat diminuări ale turbidității, pH-ului și conductivității de până la 81%, 10%, respectiv 17%. Asupra conținutului de zahăr din vinul VAD se observă creșteri de până la 10%. Din cele 5 tipuri de materiale absorbante pe bază de argilă, s-a observat că după efectuarea testului de stabilitate proteică la cald (la 80˚C, 30 minute) a vinului alb VAD, cele mai bune rezultate au fost cu AHK10. Diminuarea complexului polifenolic și cel proteic a fost de până la 22% prin utilizarea de 500 µL absorbant/ 10 mL vin. După tratarea vinului alb VAM cu absorbantul de tip MtPILC s-au înregistrat cele mai mari creșteri ale turbidității de până la 92% comparativ cu vinul inițial încălzit, iar pentru conținutul de zahăr se observă diminuări de până la 14%.Din punct de vedere al instabilității proteice, la cald, cele mai bune randamente asupra vinului alb VAM au fost prin folosirea absorbanților de tip AHK10 și K10β-CD. Diminuarea complexului proteici și cel polifenolic este de până la 27%. Prin tratarea vinurilor roșii cu absorbantul de tip K10β-CD se observă că nivelul turbidității a scăzut până la 87% cu 500 µL absorbant/ 10mL vin. Comparativ cu valorile vinurilor inițiale, se constată că pH-ul a crescut până la 3,14 (valoarea inițială = 2,92 și 2,83). După efectuarea testului de stabilitate proteică la cald aplicate vinurilor roșii locale selectate, s-a constatat că cele mai bune rezultate au fost cu absorbantul de tip AHK10. Diminuarea compușilor proteici și cei polifenolici a fost de 30% prin folosirea unui volum de 500 µL absorbant/ 10 mL vin.

Capitolul 7. CONCLUZII GENERALE

Controlul poluării mediului este esențial în industria alimentară cât și în industria vinului. Producția de vin implică anumite presiuni în ceea ce privește mediul, cum ar fi: impactul asupra solului, utilizarea intensă a produselor de protecție a plantelor şi în special a fungicidelor, evacuarea produselor secundare rezultate în urma fabricării vinului, specializarea excesivă etc. Ca o măsură a acestui principiu, toți producătorii trebuie să aibă în vedere şi să aplice cele mai înalte standarde pentru siguranța alimentară, cu respectarea normelor legale pentru protecția mediului.

Poluanții prezenți în vin pot proveni din materii prime, din exploatări neconforme ale instalațiilor, din apă sau din ambalaje și pot afecta calitatea produselor vinicole, dar și a mediului înconjurător. Prin aplicarea măsurilor adecvate, putem contribui la protejarea ecosistemelor și la obținerea unui vin de calitate, respectând în același timp normele de mediu.

Reținerea diferiților compuși nedoriți din structura complexă a vinului pe materiale poroase prin procesul de absorbție reprezintă o tehnică importantă în industria alimentară și cea vitivinicolă. Această tehnică permite reținerea și îndepărtarea de compuși perturbatori (proteinele și polifenolii responsabili de modificările organoleptice ale vinului) și diferiți posibili poluanți (ftalați) în concentrații cât mai mici.

Comportamentul materialelor poroase cu acțiune absorbantă în anumite condiții de lucru, constituie baza de calcul a absorbanților din industria alimentară, în general. Această bază se determină experimental, deoarece factorii care influențează procesul de reținere pe aceste materiale variază în timp. Aceste materiale își modifică caracteristicile în timpul proceselor (absorbție, stabilitate termică, oxidabilitate).

Tema tezei de doctorat abordează tocmai unele aspecte de protecție a calității și conservabilității vinurilor, prin eliminarea unor poluanți și contaminanți din vinuri, utilizând materiale neconvenționale prietenoase cu mediul. Aceasta, are o importanță majoră în domeniul vinificației și se referă la realizarea unor studii și cercetări, privind utilizarea unor materiale neconvenționale pentru reținerea unor substanțe poluante și/sau contaminante, nedorite din vin, substanțe care pot produce degradarea vinurilor, ceea ce are un impact negativ asupra producătorilor, asupra consumatorilor și asupra mediului.

Obiectivele acestei teze au fost:

- dobândirea de noi cunoștințe în domeniul materialelor poroase pe bază de argilă, cu proprietăți absorbante și aplicabilitate directă în industria vitivinicolă și alimentară;
- realizarea structurii argiloase de nanomateriale modificate chimic, cu suprafețe specifice diferite, capabile să rețină diferiți compuși din vin;
- îmbunătățirea caracterului absorbant unor structuri pe bază de argilă, prin adiția în structura materialului cu diferite elemente și obținerea de absorbanți;
- caracterizarea materialelor preparate;
- testarea materialelor în procese de reținere a unor poluanți și compuși nedoriți din vin;
- cercetări privind retenția de diferiți compuși nedoriți din vin, folosind diferite procese (adsorbție, stabilitate proteică, oxidabilitate);
- stabilirea parametrilor optimi, determinați la nivel de laborator, pentru metoda absorbantă propusă;

Materialele absorbante pe bază de argilă modificată chimic reprezintă o clasă importantă de absorbanți utilizați în procesele de absorbție în diferite tipuri şi soiuri de vin în industria vitivinicolă.

Materialele propuse în prezenta teză de doctorat, sunt materiale prietenoase cu mediul și sunt dezvoltate pe matricea unei argilei cationice autohtone și anume pe bentonită.

Bentonita se exploatează în mod curent în țara noastră și prezintă proprietăți interesante care o recomandă pentru a fi utilizată industrial ca și material de reținere a poluanților industriali în procesele tehnologice de realizare a vinurilor.

Pornind de la matricea de bentonită, s-au grefat diferiți componenți chimici, netoxici, pentru obținerea unei serii de materiale de generație nouă, materiale performante, care prezintă proprietăți superioare de reținere a poluanților și/sau a contaminanților din vin. Studiul eficienței acestor materiale noi în reținerea unor substanțe nedorite, a fost realizat pe mai multe probe de vinuri albe și roșii, putând fi aplicat și la apele reziduale, specifice domeniului de vinificație.

Teza de doctorat a urmărit următoarele direcții principale:

- prepararea unor materiale absorbante de generație nouă, care să prezinte bune proprietăți de reținere a unor substanțe nedorite (poluanți și contaminanți) din vinuri;
- caracterizarea materialelor preparate;
- studiul eficienței acestora în îndepărtarea unor compuși chimici nedoriți din vinuri comerciale, dar și din vinuri obținute în gospodării, în mod tradițional.

În acest context, un obiectiv important propus s-a concretizat și prin diseminarea informațiilor și a rezultatelor cercetării proprii în vederea punerii în valoare a potențialului de cercetare al universității noastre.

În cadrul studiilor efectuate au fost utilizate și materiale absorbante comerciale, pentru a realiza comparații privind eficacitatea performanțelor în reținerea substanțelor poluante și a altor substanțe nedorite.

Tematica tezei de doctorat este în concordanță cu preocuparea continuă a Uniunii Europene pentru creșterea calității vieții prin obținerea de produse ale industriei alimentare de bună calitate, în concordanță cu cerințele naționale și europene.

În cadrul experimentelor prezentate în teză, au fost preparate și utilizate 25 de materiale pe bază de argilă cu diferite componente de adaos (Al; Zn; Cu; Zr, dendrimeri de tip Boltorn de trei generații; ciclodextrină etc.) în diferite proporții. S-au mai utilizat și materiale comerciale de tip argilă comercială K10, bentonită asiatică BtC (proveniență China), bentonită americană BtN (proveniență SUA) și polivinil polipirolidonă (PVPP), în scopul comparării eficienței materialelor preparate.

Toate materialele au fost caracterizate și s-au selecționat acelea ce au dovedit că prezintă un caracter ridicat de reținere a poluanților.

Poluanții asupra cărora s-a focusat atenția tezei de doctorat sunt în general recoltați din probe de vin provenite din industria alimentară. Experimentele au studiat substanțele care prezintă un efect negativ asupra stabilității vinurilor. Astfel, compușii țintă asupra cărora s-au axat studiile au fost împărțiți în două categorii: poluanți și contaminanți.

Compușii poluanți studiați în cadrul prezentei teze au fost:

- dibutil ftalat (DBP);
- dietil hexil ftalat (DEHP).

Compușii contaminanți studiați în cadrul prezentei teze au fost:

- conținutul de substanțe polifenolice cinamice în exces (SFC), responsabili de casarea oxidazică;
- conținutul de substanțe flavonoide în exces (SFF), responsabili de casarea oxidazică;
- conținutul de compuși proteici în exces, responsabili de casarea proteică.

Experimentele au fost realizate pe diferite tipuri de vinuri albe și roșii, recoltate din regiunea Moldova a țării noastre, dar și din Republica Moldova, redate mai jos.

- ***vinuri albe****:* Aligoté, Sauvignon Blanc, Viorica, Alb de Onițcani, Fetească Albă, Fetească Regală și două tipuri de vinuri albe (VAM, VAD) realizate în gospodării, în mod tradițional în arealul județului Bacău, România.

- ***vinuri roșii:*** două tipuri de vinuri roșii (VRM, VRD) realizate în gospodării, în mod tradițional în arealul județului Bacău, România.

Prezenta teză de doctorat, este compusă din două părți. Partea I și Partea a II-a, fiecare fiind constituită din trei capitole.

Partea I prezintă un studiu bibliografic din literatura de specialitate, care face referire la direcțiile actuale de cercetare pe plan mondial şi la studiul actual al cercetărilor în domeniul utilizării materialelor microporoase pe bază de argilă în depoluarea mediului, cu accent pe reținerea substanțelor poluante și/sau contaminante din vinuri

În ***Partea a II-a*** sunt prezentate cercetările experimentale proprii, privind obținerea unor materiale microporoase și nano-poroase pe bază de argilă, materiale care să reprezinte o generație nouă de absorbanți, capabili de performanțe ridicate în reținerea unor compuși chimici din vinuri, care afectează calitatea vinurilor și implicit a mediului.

Capitolul 1. ***Stadiul actual al cercetărilor privind utilizarea bentonitelor în enologie,*** prezintă o amplă analiză a publicaţiilor ştiinţifice recente, realizând un studiu de actualitate cu privire la materialele utilizate în procesele de vinificație și la utilizarea bentonitelor în producția de vinuri.

Este prezentată de asemenea importanța alimentară a produselor vitivinicole și structura viticulturii în țara noastră. Tot în cadrul acestui capitol sunt prezentate și descrise, conform literaturii de specialitate, principalii indicatori fizico-chimici ai produselor finite din industria vitivinicolă, precum: determinarea aciditătii totale, a acidități volatile și a celei reale, determinarea conținutului de anhidridă sulfuroasă, densitatea vinului, extractul sec total, conținutul de zaharuri reducătoare, conductivitatea etc.

Tot în acest capitol, sunt prezentate sintetic, materialele utilizate în îndepărtarea compușilor nedoriți din vin, conform literaturii de specialitate, cu accent pe dozajul administrat în vin cât și pe modul de realizare al determinărilor calitative și cantitative, funcție de scopul urmărit.

Capitolul se finalizează cu concluzii, care subliniază importanța dezvoltării cercetărilor ce trebuiesc dezvoltate în industria de vinificației, deoarece vinul trebuie să satisfacă atât componentele de siguranță și securitate alimentară, cât și cele legate de reținerea poluanților și protecția mediului.

În **Capitolul 2. Tehnologii generale de obținere a vinului din struguri albi / roșii,** sunt prezentate tehnologiile generale de obținere pentru vinul alb și roșu, urmate de o descriere amplă a compoziției biochimice a mustului și a vinului. Sunt prezentate metodele clasice de prevenire a instabilității mustului, cum ar fi: sulfitarea și limpezirea mustului, efectuarea corecțiilor de zahăr și de tanin, ș.a.

În acest capitol, pe lângă prezentarea vinului ca un produs rezultat în urma aplicării tehnologiilor specifice, se accentuează faptul că ameliorarea calității vinurilor, îndepărtarea substanțelor nedorite din vinuri, poate fi realizată prin utilizarea adjuvanților de generație nouă în procesul de producere, care vor substitui substanțele tradiționale, totodată contribuind la obținerea vinurilor cu însușiri organoleptice înalte.

Capitolul se finalizează cu concluzii, care accentuează faptul că vinul cu o compoziție extrem de complexă, ce trebuie studiată în profunzime, pentru că este un important produs al industriei de vinificație care este destinat consumului uman.

În cadrul **Capitolul 3, Prezența contaminanților, poluanților și a altor compuși indezirabili în vinificație**, sunt prezentate principalele cauze ale alterării produselor vinicole, funcție de substanțele prezente sau care se pot forma în timpul procesului tehnologic de producere a vinului. Sunt prezentați posibilii poluanți și contaminați care pot exista în timpul procesului de vinificație. În același timp este prezentată o centralizare cu ultimele studii din literatura de specialitate cu privire la detectarea acestora (în diferite etape ale proceselor tehnologice).

În acest capitol, sunt studiate posibilele infestări ce pot proveni din diferite surse. Solul și apa pot conține urme de metale toxice care apar în mod natural sau provin din poluare și care pot migra în materia primă din industria vinificației. Alți posibili poluanți prezenți în vin pot fi: pesticide, poluanți organici și alte produse ale activității umane. În timpul prelucrării vinului, apar multiple modificări fizice și chimice ale materiei prime, cauzate de parcurgerea etapelor procesului tehnologic, cum ar fi: încălzirea, fermentarea sau oxidarea. Aceste procese sunt necesare pentru producerea vinului, a compușilor de aromă ai vinului, totodată și elemente nedorite. Alterarea vinului poate fi influențată foarte mult de prezența micotoxinelor, astfel în acest capitol este studiată din literatura ce se referă la posibilități de îndepărtare a acestora, utilizând diferite materiale pe bază de argilă rezultată din exploatările din cariere (bentonită) sau cu diferite materiale ce au derivat din purificarea și prelucrarea acesteia. În continuare, în acest capitol sunt tratate problemele legate de stabilitatea proteică, procese de coagulare/floculare a coloizilor din vin, cât și alte procese care influențează calitatea vinului.

Partea a II-a a prezentei teze de doctorat, este formată din capitolele 4, 5 și 6. În această parte sunt prezentate rezultatele proprii, obținute în urma studiilor și cercetărilor experimentale realizate. Cercetările experimentale se pot împărți pe două direcții principale:

- o direcție ce a avut drept scop realizarea de materiale de generație nouă, ce prezintă proprietăți deosebit de bune în reținerea substanțelor poluante;
- o direcție în care a fost testată eficacitatea materialelor în contactul cu sortimentele de vinuri albe și roșii.

Materialele care au fost utilizate în experimentele din cadrul tezei de doctorat au avut la bază argila ca materie primă. A existat o singură excepție, cu o substanță chimică, netoxică polivinil polipirolidonă, cu care s-au realizat anumite teste comparative.

În cadrul experimentelor, s-a utilizat argilă naturală nepurificată și argilă cu diferite grade de purificare, pe care s-au grefat molecule netoxice de săruri metalice de Cu, Zn, Zr cât și molecule organice, netoxice, de dendrimeri dezvoltați în trei generații și ciclodextrine. S-a dorit realizarea de materiale absorbante de tip compozit prin adaos de săruri anorganice și de materiale hibride compozite de tip organo-anorganice. Privitor la realizarea materialelor de tip organo-anorganice, s-a considerat că se poate obține un efect sinergetic de proprietăți prin această asociere, rezultatul la care s-a și ajuns experimental, fiind pozitiv.

În cadrul prezentei teze de doctorat, s-au preparat 25 materiale (redate în tabelul 5.3. Condiții experimentale de preparare a adsorbanților utilizați în procesele de absorbție), din care au fost selectate 6 materiale pentru a fi utilizate în experimentele pentru determinarea eficienței reținerii substanțelor nedorite din vin.

Capitolul 4. Materiale microporoase naturale utilizate în tratarea vinurilor, conține toate noțiunile legate de proprietățile materialelor pe bază de argile utilizate ca absorbanți: structură, porozitate, tortuozitate, suprafața specifică, capacitatea de schimb ionic, capacitatea de gonflare și de absorbție. Acest capitol prezintă o importanță deosebită, deoarece pe matricea de argilă au fost grefate diferite componente chimice netoxice, ceea ce a adus la obținerea unei noi generații de materiale cu proprietăți foarte bune pentru reținerea poluanților.

În ***Capitolul 5, Prepararea și caracterizarea materialelor pe bază de argilă***, sunt prezentate cele mai importante metode de modificare a structurii argilelor, prin procese de schimb ionic, stâlpuire sau impregnare. În prima parte a acestui capitol sunt prezentate:

- metodele experimentale folosite în vederea sintetizării argilelor modificate chimic, care au fost utilizate ca absorbanți în vinificație și ca material suport în prepararea absorbanților;
- metodele de preparare a soluțiilor sintetice de poluanți utilizate în experimente;
- prezentarea gradului de toxicitate a poluanților țintă.

Modificările proprietăților materialelor microporoase pe bază de argilă bentonitică pe cale chimică (folosind diferite procedee bazate pe proprietățile chimice ale acestora), conduc la obținerea de absorbanți cu proprietăți de absorbție deosebite. Din punct de vedere economic, argilele bentonitice se prezintă ca suporturi absorbante promițătoare pentru utilizarea lor ca absorbanți ai poluanților din diferite industrii.

Materiile prime care au fost utilizate în prepararea materialelor au fost în general pe bază de argile cu diferite grade de purificare și diferite proveniențe (autohtone, în comparație cu cele din China sau SUA) fiind prezentate în tabelul Tabel 5.2.

Au fost utilizate mai multe protocoale experimentale care au generat un număr de 25 de materiale poroase absorbante. Dintre acestea, au fost selectate 6 materiale, care au prezentat, în urma caracterizării analitice, proprietăți deosebit de bune pentru reținerea substanțelor cu caracter poluant, cât și a unor substanțe, considerate contaminante care trebuiesc îndepărtate din probele de vin. Capitolul 5, se încheie cu concluziile desprinse în urma preparării și caracterizării materialelor obținute.

Capitolul 6. Contribuții privind eficacitatea utilizării materialelor argiloase pentru îndepărtarea unor poluanți din vin

Este prezentată partea experimentală privind testarea eficienței absorbanților preparați în cadrul prezentei teze de doctorat, pe vinurile selecționate. S-au realizat un număr foarte mare de experimente. Cu toate că a existat o orientare clară în urma analizelor de caracterizare a materialelor, am considerat oportună studierea comportării mai multor materiale în contact cu vinurile . Astfel, în capitolul 6, a contat în următoarele direcții:

- determinarea principalilor parametri ai vinurilor selecționate;
- studiul reținerii poluanților de tip ftalați, de tip DBP și DEHP pe următorii absorbanți: NBt, NBtH20, NBtH30, NBtH40, MtB, MtM, MtPILC;
- studiul reținerii contaminanților responsabili de instabilitatea vinului:
- reținerea compușilor proteici responsabili de casarea proteică pe următorii absorbanți: BtB, Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3, NBt, NBtH20, NBtH30, NBtH40, MtB, MtM, MtPILC, k10B, AHK10, K10β-CD;
- reținerea compușilor polifenolici responsabili de casarea oxidazică pe următorii absorbanți: BtB, Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3, NBt, NBtH20, NBtH30, NBtH40, MtB, MtM, MtPILC;
- studiul reținerii pe absorbanții: NBt, NBtH20, NBtH30, NBtH40, MtB, MtM, MtPILC a compușilor prezenți în vinul alb Aligoté;
- studiul reținerii pe absorbanții: BtB, Na-BtF1, Na-BtF2, Na-BtF3, a compușilor prezenți în vinul alb Sauvignon Blanc; tot aici s-a făcut o comparație a argilei autohtone cu absorbanții argiloși de origine asiatică și americană (BtC și BtN);
- studiul reținerii pe absorbanții: MtB, MtPILC, k10B, AHK10, K10β-CD, a compușilor prezenți în 4 vinuri locale (două roșii: VRM și VRD, și două albe: VAM și VAD) din arealul județului Bacău.

  Vinurile utilizate pentru analiza experimentală au fost următoarele:
  - vin alb Aligoté;
  - Sauvignon Blanc;
  - 4 soiuri din Republica Moldova (Viorica, Alb de Onițcani, Fetească Albă și Fetească Regală)
  - patru tipuri de vin locale din arealul județului Bacău, România.

Ca și mod de prezentare a experimentelor privitoare la determinarea parametrilor, a fost menținută următoarea structură:

- aparatura și metodele utilizate în determinarea principalilor parametri ai vinurilor selecționate;

- modul de lucru;
- prezentarea rezultatelor și interpretarea acestora.

Capitolul 6, reprezintă o parte importantă a întregului studiu realizat în teza de doctorat. După testări preliminare a mai multor materiale, studiul s-a concentrat pe șase materiale selecționate. A fost studiată capacitatea de reținere pentru poluanți și pentru unele substanțe nedorite, pentru absorbanții: NBt, $NBtH_{20}$, $NBtH_{30}$, $NBtH_{40}$, MtB, MtM, MtPILC.

Poluanții utilizați au fost DBP și DEHP. Studiul s-a concretizat în urmărirea proprietății de reținere a acestor poluanți din vinul Aligoté.

Au fost caracterizați poluanții urmăriți, au fost preparate soluțiile sintetice de poluanți, care au fost introduse în vin (în conformitate cu datele reale determinate din vinurile achiziționate din comerț) și a fost studiată eficacitate materialelor în reținerea poluanților.

S-au realizat experimente pentru a stabili influența adaosului de materiale cât și stabilirea unei cantități optime de materiale adăugate.

Cele mai bune rezultate au fost obținute pe materialele $NBtH_{40}$ și MtPILC.

Un alt experiment a constat în testarea capatății materialelor preparate în reținerea ftalaților prezenți în exces în vinuri. Ftalații nu constituie poluanți, dar prezența lor în cantități mari, în exces, poate duce la degradarea vinurilor. De aceea cantitatea suplimentară trebuie îndepărtată. Cele mai bune randamente în reținerea ftalaților au fost:

- reținere în proporție de 96,55%, utilizând un material pe bază de argilă modificată chimic cu Al, la care au fost adăugați cationii Cu^{2+} și Zn^{2+} sub formă de săruri în proporție de 1%;
- reținere în proporție de 95%, utilizând un material pe bază de argilă modificată prin impregnare și cu un adaos de dendrimer Boltorn de generația a patra ($NBtH_{40}$).

Tot în capitolul 6, s-a urmărit influența cantității de absorbant adăugat în scopul îndepărtării compușilor proteici și polifenolici în exces, responsabili de instabilitatea vinurilor. O eficacitate deosebit de bună, a prezentat-o materialul Na-BtF2.

În cadrul experimentelor, s-a lucrat atât cu bentonită de proveniență asiatică (China), cât și cu bentonită din SUA. A fost luată această decizie, în special pentru a analiza performanțele acestor două tipuri de absorbanți, din comerț, achiziționați cu prețuri destul de mici.

În urma experimentelor, s-a constatat că pentru a avea o eficiență bună în reținerea compușilor chimici nedoriți, trebuie suplimentată de cel puțin 20 de ori cantitatea de material de proveniență asiatică sau americană, utilizat ca absorbant în vinificație.

În urma studiilor și vastelor cercetări efectuate, s-a constatat că materialele utilizate au dovedit calități promițătoare în reținerea poluanților și a contaminanților din probele de vin. Eficacitate deosebită au dezvoltat următoarele materiale:

În cazul vinurilor albe: materialele cele mai performante au fost MtPILC și NBtH40 , care au fost adăugate în proporție de 0,01% în vin, obținându-se randamente de reținere de peste 95% a compușilor nedoriți.

În cazul vinurilor roșii, rezultate foarte bune s-au obținut cu următoarele materiale : MtPILC, AHK10 și K10-β-CD. Cel mai performant s-a dovedit a fi AHK10, care conține material argilos sub formă de montmorillonit, la care a fost inserat Zr, sub formă de sare ($ZrCl_4$).

Din considerente economice, este recomandată utilizarea materialului MtPILC, care are o bună eficiență în reținerea substanțelor nedorite, este ieftin, stabil chimic și termic.

Perspective

Deoarece literatura de specialitate nu oferă suficiente date cu privire la posibilitatea de utilizare a argilelor naturale autohtone din depozitul Valea Chioarului, Maramureș în aplicații

de reținere a poluanților, stabilizarea și îmbunătățirea calității vinurilor, rezultatele obținute în urma cercetărilor experimentale efectuate de-a lungul elaborării tezei de doctorat, pot constitui o bază de date pentru viitoare studii și cercetări în vederea găsirii de noi posibilități de utilizare în reținerea diferiților compuși nedoriți din industria de vinificație.

În cadrul cercetărilor realizate, se consideră a fi utilă și posibilă dezvoltarea și extinderea cercetărilor în următoarele direcții:

- dezvoltarea de absorbanți organici-anorganici capabili să realizeze o creșterea a nivelului de reținere a altor compuși nedoriți din industria alimentară și non-alimentară;
- studierea posibilităților de valorificare a unor poluanți industriali reținuți pe absorbanții preparați;
- prepararea, caracterizarea și testarea unor absorbanți pe bază de alte materiale poroase în procesele de absorbție.

Bibliografie selectivă

1. Covaci Ecaterina, D.G., Sturza Rodica, *Influiența unor factori fizico-chimici asupra stabilizării complexe a vinurilor tinere Teză de doctorat*, **2016**.
2. Sturza Rodica, L.D., *Monitoringul reziduurilor de ftalati in produse vitivnicole* Ecological Chemistry: History and Achievements, 2015. **314-330**.
3. Stratakou, I. and H. van der Fels-Klerx, *Mycotoxins in grapes and wine in Europe: occurrence, factors affecting the occurrence and related toxicological effects.* World Mycotoxin Journal, 2010. **3**(3): p. 283-300.
4. Paterson, R.R.M., et al., *Predominant mycotoxins, mycotoxigenic fungi and climate change related to wine.* Food Res Int, 2018. **103**: p. 478-491.
5. G.-D. Dumitriu (Gabur), C.T., I. Morosanu, O. Jitar, V.V. Cotea, *Quantification of toxic metals during different winemaking stages.* BIO Web of Conferences, 2019. **15**.
6. C.L. Howell, P.A.M., *Management of Winery Wastewater by Re-using it for Crop Irrigation - A Review.* S. Afr. J. Enol. Vitic., 2017. **39**.
7. Dasgupta, S., et al., *Optimization of Detection Conditions and Single-Laboratory Validation of a Multiresidue Method for the Determination of 135 Pesticides and 25 Organic Pollutants in Grapes and Wine by Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry.* Journal of AOAC INTERNATIONAL, 2019. **94**(1): p. 273-285.
8. Abbès, S., et al., *Efficacy of Tunisian montmorillonite for in vitro aflatoxin binding and in vivo amelioration of physiological alterations.* Applied Clay Science, 2008. **42**(1-2): p. 151-157.
9. Daković, A., et al., *Aflatoxin B1 adsorption by natural and copper modified montmorillonite.* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2008. **66**(1): p. 20-25.
10. Vekiru, E., et al., *Investigation of various adsorbents for their ability to bind aflatoxin B 1.* Mycotoxin research, 2007. **23**(1): p. 27-33.
11. Pappas, A., et al., *Bentonite binders in the presence of mycotoxins: Results of in vitro preliminary tests and an in vivo broiler trial.* Applied Clay Science, 2014. **99**: p. 48-53.
12. Bočarov-Stančić, A., et al., *In vitro efficacy of mycotoxins adsorption by natural mineral adsorbents.* Biotechnology in Animal Husbandry, 2011. **27**(3): p. 1241-1251.
13. Feng, J., et al., *In vitro adsorption of zearalenone by cetyltrimethyl ammonium bromide-modified montmorillonite nanocomposites.* Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **113**(1-3): p. 99-105.
14. Daković, A., et al., *Preparation and characterization of zinc-exchanged montmorillonite and its effectiveness as aflatoxin B1 adsorbent.* Materials Chemistry and Physics, 2012. **137**(1): p. 213-220.
15. Umair A. Qureshi, I.H.G., Mustafa Ersoz, Amber R. Solangi, Syed I.H. Taqvi & Saima Q. Memon, *Preparation of Polyaniline Montmorillonite Clay Composites for the Removal of Diethyl Hexyl Phthalate From Aqueous Solutions.* Separation Science and Technology, 2015.
16. G Pan, M.W., JY Xu, CX Yang, *Removal of DBP from evening primrose oil with activated clay modified by chitosan and CTAB.* Grasas y Aceites 2022. **73**.
17. Xu, W., Zhang, X., Huang, W., Luan, Y., Yang, Y., Zhu, M. & Yang, W., *Synthesis of surface molecular imprinted polymers based on carboxyl-modified silica nanoparticles with the selective detection of dibutyl phthalate from tap water samples.* Applied Surface Science, 2017. **426**: p. 1075–1083.
18. Xiang, Y., Gao, M., Ding, F. & Shen, T., *The efficient removal of dimethyl phthalate by three organo-vermiculites with imidazolium-based gemini surfactants in aqueous*

media. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019. **580**.
19. I. Becky Miriyam, K.A.a.M.M.K., *Phthalates removal from wastewater by different methods – a review.* Water Science & Technology 2022. **85**.
20. Sun, Z., Feng, L., Fang, G., Chu, L., Zhou, D. & Gao, J. , *Nano Fe2O3 embedded in montmorillonite with citric acid enhanced photocatalytic activity of nanoparticles towards diethyl phthalate.* Journal of Environmental Sciences 2021. **101**: p. 248–259.
21. Hortolomeu, A., et al., *Retention of Phthalates in Wine Using Nanomaterials as Chemically Modified Clays with H20, H30, H40 Boltron Dendrimers.* Nanomaterials 2023. **13**(16): p. 2301.
22. AHMED, A., *Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques.* Thèse de Doctorat, 2019.
23. Valeriu Cotea, J.S., *Tratat de Oenologie.* Editura Ceres, București, 1988. **II**.
24. Stanislav, S., *Pedologie (Ştiinţa solului: geneza, proprietăţile, clasificarea, geografia).* Note de curs, 2010. **Universitatea „Alecu Russo" din Bălți**.
25. Florin, B., *Natura Pâmînturile nesaturate. Proprietăţile fazelor. nOte de curs.* Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași. Master Inginerie Geotehnică, 2018.
26. Vryzas, Z., et al., *Understanding the Temperature Effect on the Rheology of Water-Bentonite Suspensions*. 2016.
27. Hmeid, H.A., et al., *Particle size distribution and statistic analysis of the grain size messinian bentonite from the kert bassin (northern Morocco).* Materials Today: Proceedings, 2019. **13**: p. 505-514.
28. Dachowski, R. and P. Kostrzewa-Demczuk, *Mechanical properties, phase composition and microstructure of autoclaved sand – lime product.* IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2019. **214**: p. 012088.
29. Boško Boškovski, S.B., *Characterization of the particle size fractions of bentonite clay from ginovci, republic of north macedonia.* Geologica Macedonica, 2020. **34**: p. 123–135
30. Haffad, D., A. Chambellan, and J.J.C.L. Lavalley, *Characterisation of acid-treated bentonite. Reactivity, FTIR study and 27Al MAS NMR.* 1998. **54**(4): p. 227-233.
31. Venaruzzo, J., et al., *Modified bentonitic clay minerals as adsorbents of CO, CO2 and SO2 gases.* 2002. **56**(1): p. 73-80.
32. Komadel, P., *Chemically modified smectites.* 2003. **38**(1): p. 127-138.
33. Boudissa, F., et al., *Acid-treated clay catalysts for organic dye ozonation - Thorough mineralization through optimum catalyst basicity and hydrophilic character.* J Hazard Mater, 2019. **364**: p. 356-366.
34. Nistor, D., et al., *Optimized procedure for clay pillaring with aluminum species used in depollution.* 2006. **84**(2): p. 527-530.
35. Ursu, A., *Cercetări privind depoluarea gazelor utilizând argile modificate chimic.* Universitatea Politehnică București, Facultatea de chimie apilcată și știința materialelor, 2010. **Teză de doctorat**.
36. Tchoubar, D., et al., *Handbook of Clay Science*. 2006.
37. Ileana-Denisa, N., *Cercetări privind prepararea și testarea unor argile modificate chimic cu aplicații în procese de depoluare.* Universitatea Gheorghe Asachi Iași, 2004.
38. Auboiroux, M., et al., *Fixation of Zn2+ and Pb2+ by a Ca-montmorillonite in brines and dilute solutions: preliminary results.* 1996. **11**(2-4): p. 117-126.
39. Azzouz, A., et al., *Vapor phase aldol condensation over fully ion-exchanged montmorillonite-rich catalysts.* 2003. **241**(1-2): p. 1-13.

40. Assaad, E., et al., *Metal removal through synergic coagulation–flocculation using an optimized chitosan–montmorillonite system.* 2007. **37**(3-4): p. 258-274.
41. Diana-Carmen, M., *Contribuții privind utilizarea unor materiale pe bază de argilă în realizarea catalizatorilor pentru depoluarea apelor industriale.* Teza de doctorat, 2022.
42. Vaccari, *Clays and catalysis: a promising future.* Applied Clay Science, 1999. **14**(4): p. 161-198.
43. P. Cool, E.F.V., *Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications.* Molecular Sieves, 1998. **1**.
44. Duong, L.V., et al., *An improved route for the synthesis of Al13-pillared montmorillonite catalysts.* Journal of Porous Materials, 2007. **14**(1): p. 71-79.
45. Kaloidas, V., et al., *Scale-up studies for the preparation of pillared layered clays at 1 kg per batch level.* Microporous Materials, 1995. **5**(1): p. 97-106.
46. Malla, P.B. and S. Komarneni, *Synthesis of Highly Microporous and Hydrophilic Alumina-Pillared Montmorillonite: Water-Sorption Properties.* Clays and Clay Minerals, 1990. **38**(4): p. 363-372.
47. Cordola, S., *Matrici nanoporose per il rilascio di glifosato.* Tesi Italy, Torino, 2018.
48. ISOPENCU3, N.P.G. and I.S. *, NECULAI DORU MIRON1 , ILEANA DENISA NISTOR1, *Preparation and Characterization of New Products Obtained by Pillaring Process.* Revista de Chimie, 2011. **62**(8).
49. Vicente, M.A., A. Gil, and F. Bergaya, *Pillared Clays and Clay Minerals*, in *Handbook of Clay Science*. 2013. p. 523-557.
50. Hongyan, X., et al., *Preparation and Characterization of Al-pillared Montmorillonites*, in *2009 International Conference on Environmental Science and Information Application Technology*. 2009. p. 237-239.
51. Mirila, D.C., et al., *Total Mineralization of Malachite Green Dye by Advanced Oxidation Processes.* Acta Chemica Iasi, 2018. **26**(2): p. 263-280.
52. Liu, X., et al., *Preparation of Modified Montmorillonite and Its Application to Rare Earth Adsorption.* Minerals, 2019. **9**(12).
53. Munoz, H.J., et al., *Preparation of Al/Fe-Pillared Clays: Effect of the Starting Mineral.* Materials (Basel), 2017. **10**(12).
54. Santos, F.R.V.D.a.P.d.S., *STUDIES ON THE ACID ACTIVATION OF BRAZILIAN SMECTITIC CLAYS.* Quim. Nova, 2001. **24**: p. 345-353.
55. Gabriela, M., *Preparation and characterisation of nanostructured materials used for the retention of gaseous pollutants.* ANNALS of the University Dunărea de Jos of Galați: Fascicle II, Physics, Theoretical Mechanics 2011. **34**.
56. al., P.e., *PLLARED INTERLAYERED CLAYS AND METHOD OF PREPARATION.* 1986.
57. Alberto Sa´nchez, M.M., *Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process.* Microporous and Mesoporous Materials, 1998. **21**.
58. N. Frini, M.C., M. Trabelsi, D. Messad *Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed A1-Cu solutions.* Applied Clay Science 1997. **12**.
59. Jose´ L. Valverde, A.d.L., Fernando Dorado,, Rosario Sun-Kou, Paula Sanchez, Isaac Asencio, Agustı´n Garrido and Amaya Romero, *Characterization and Catalytic Properties of Titanium-Pillared Clays Prepared at Laboratory and Pilot Scales: A Comparative Study.* Ind. Eng. Chem. Res., 2003. **42**.
60. Ohtsuka, K., *Preparation and Properties of Two-Dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids.* Chem. Mater. , 1997. **9**.

61. Ahmed, A., *Étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux supports argileux modifiés par des liquides ioniques dans la perspective d'applications au traitement de déchets toxiques.* Thèse de Doctorat, 2022.
62. Maison, T., *Analyse à l'échelle microscopique des phénomènes d'humectation et de dessiccation des argiles.* Thèse de doctorat, 2011.
63. Schmid, M.P., G. S., Diebold, U., *Analysis of Temperature-Programmed Desorption via Equilibrium Thermodynamics.* ACS Phys Chem Au, 2023. **3**(1): p. 44-62.
64. A. Azzouz, D.N., D. Miron, A.V. Ursub T. Sajin, F. Monette, P. Niquette, R. Hausler, *Assessment of acid–base strength distribution of ion-exchanged montmorillonites through NH3 and CO2-TPD measurements.* Thermochimica Acta, 2006. **449**(1-2): p. 27-34.
65. Abdelkrim Azzouz, A.-V.U., Denisa Nistor, Tudor Sajin, Elias Assaad, René Roy, *TPD study of the reversible retention of carbon dioxide over montmorillonite intercalated with polyol dendrimers.* Thermochimica Acta, 2009. **496**(1-2): p. 45-49.
66. Saadia Nousir, V.-A.A., Tze Chieh Shiao, Nabil Bouazizi, René Roy, Abdelkrim Azzouz, *Organically modified activated bentonites for the reversible capture of CO2.* Microporous and Mesoporous Materials, 2019. **290**.
67. Diana-Carmen Mirilă, F.B., Ana-Paola Beltrao-Nuñes, Nicoleta Platon, Mohamed-Amine Didi, Ileana-Denisa Nistor, Rene Roy & Abdelkrim Azzouz, *Organic Dye Ozonation Catalyzed by Chemically Modified Montmorillonite K10– Role of Surface Basicity and Hydrophilic Character.* Ozone: Science & Engineering, 2020. **42**(6): p. 517-530.
68. Radia Sennour, D.P., Nicoleta Platon, Rene Roy and Abdelkrim Azzouz, *Optimized diffusion–convection compromise for reversible CO 2 capture on hydroxylated organo-montmorillonite.* Comptes Rendus. Chimie, 2022. **25**(S3): p. 1-11.
69. Nousir, S., et al., *Correlation between the hydrophilic character and affinity towards carbon dioxide of montmorillonite-supported polyalcohols.* J Colloid Interface Sci, 2013. **402**: p. 215-22.
70. Ural, N., *The significance of scanning electron microscopy (SEM) analysis on the microstructure of improved clay: An overview.* De Gruyter, 2021. **13**(1): p. 197-218.
71. Reinholdt, M.X., *Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de phyllosilicates de type montmorillonite. Etude structurale par spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire.* Thèse de doctorat 2006.
72. Platon, N., *Preapararea, caracterizarea și testarea argilelor modificate chimic cu aplicații în tratarea apelor poluate* Teză de doctorat, 2010.
73. Samake, D., *Traitement des eaux usees de tanneries `a l'aide de materiaux `a base d'argile.* Thèse de doctorat, 2009.
74. Andrei, Z., *Ion Exchange Materials: Properties and Applications.* Elsevier, 2007.
75. Jiaquan Wang, Z.C., Dadong Shao, Yuying Li, Zimu Xu, Cheng Cheng, Abdullah M. Asiri, Hadi M. Marwani, Shuheng Hu, *Adsorption of U(VI) on bentonite in simulation environmental conditions.* Journal of Molecular Liquids, 2017. **242**: p. 678-684.
76. A.V. Gira, G.C., M.C. Ferro, *Application of Scanning Electron MicroscopyeEnergy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS).* Comprehensive Analytical Chemistry,, 2017. **75**.
77. Tahari, N., *Réactivité d'argile modifiée par polymérisation. Etude de l'adsorption des polluants des eaux usées.* Thèse de Doctorat, 2021.
78. Guillermin, D., *Le rôle des matériaux hybrides à base d'argiles dans la protection des œuvres d'art.* Thèse de doctorat de Chimie, 2018.
79. Rivet, Q., *Modulation de l'acidité des catalyseurs de reforming et effets sur les performances catalytiques.* Thèse de Doctorat, 2023.

80. Hayati-Ashtiani, M., *Characterization of Nano-Porous Bentonite (Montmorillonite) Particles using FTIR and BET-BJH Analyses.* Particle & Particle Systems Characterization, 2011. **28**(3-4): p. 71-76.
81. Bogdan, B., *Cercetări și contribuții privind caracterizarea avansată și performanțele unor materiale schimbătoare de ioni folosite în procesul de dedurizare a apei.* Teză de doctorat, 2012.
82. Griffiths, P.R., De Haseth, A. J., *Fourier Transform Infrared Spectrometry.* John Wiley & Sons, 2007.
83. Peter R. Griffiths, J.A.d.H., *Fourier Transform Infrared Spectrometry.* Wiley-Interscience, 2007. **Second edition**.
84. Technologies, A., *Éléments fondamentaux de la spectrophotométrie UV-Vis. Guide.* Agilent Guide, 2021.
85. Hassan, S.A., et al., *Interaction profiles in poly (amidoamine) dendrimer/montmorillonite or rice straw ash hybrids-immobilized magnetite nanoparticles governing their removal efficiencies of various pollutants in wastewater.* Journal of Molecular Liquids, 2017. **230**: p. 353-369.
86. Bouazizi, N., et al., *Metal-loaded polyol-montmorillonite with improved affinity towards hydrogen.* Journal of the Energy Institute, 2018. **91**(1): p. 110-119.
87. Siminel, N., *Structure of polymer/clay nanocomposites, a molecular modelling perspective.* Journal of Engineering Science 2023. **30**: p. 55-64.
88. Diana-Carmen, M., et al., *Silver Nanoparticles Incorporated on Natural Clay as an Inhibitor against the New ISO SS Bacteria Isolated from Sewage Sludge, Involved in Malachite Green Dye Oxidation.* Molecules, 2022. **27**(18).
89. Diana-Carmen MIRILĂ, D.-I.N., *Oxidative study of Acid Yellow 23 using K10Montmorillonite chemically modified.* ournal of Engineering Sciences and Innovation, 2021. **6**(2): p. 15-174.
90. Yang, X., et al., *Investigation of dendrimer-based supramolecular networks as a new clay stabilizer for oil field.* Journal of Applied Polymer Science, 2020.
91. Biglari Quchan Atigh, Z., et al., *Purification and economic analysis of nanoclay from bentonite.* Environ Sci Pollut Res Int, 2021. **28**(11): p. 13690-13696.
92. Hayati-Ashtiani, M. and H. Azimi, *Characterization of different types of bentonites and their applications as adsorbents of Co(II) and Ni(II).* Desalination and Water Treatment, 2015. **57**(37): p. 17384-17399.
93. J. S. Gregg, K.S.W.S., *Adsoprtion, Surface Area and Porosity* Acadedmic Press, 1982.
94. Andreea Hortolomeu, D.C.M., Dorel Ureche, Rodica Sturza, Ana-Maria Rosu, Florin Marian Nedeff, Adriana-Luminita Fînaru, Ileana Denisa Nistor *Chemically Modified Clay Adsorbents Used in the Retention of Protein and Polyphenolic Compounds from Sauvignon Blanc White Wine.* Nanomaterials 2024. **588**.
95. Azzouz, A., et al., *OH-enriched organo-montmorillonites for potential applications in carbon dioxide separation and concentration.* Separation and Purification Technology, 2013. **108**: p. 181-188.
96. Chiu, C.-W., et al., *Intercalation strategies in clay/polymer hybrids.* Progress in Polymer Science, 2014. **39**(3): p. 443-485.
97. Azzouz, A., et al., *Truly reversible capture of CO2 by montmorillonite intercalated with soya oil-derived polyglycerols.* International Journal of Greenhouse Gas Control, 2013. **17**: p. 140-147.
98. John W. Anthony, R.A.B., Kenneth W. Bladh, and Monte C. Nichols, *Handbook of Mineralogy. Barroisite.* 2001.

99. Bambauer, H.U., M. Schöps, and H.J.B.d.m. Pentinghaus, *Feldspar phase relations in the system NaAlSi3O8-SrAl2Si2O8.* 1984. **107**(3): p. 541-551.
100. Ravindra Reddy, T., et al., *Spectroscopic characterization of bentonite.* Journal of Lasers, Optics & Photonics, 2017. **4**: p. 1-4.
101. Müllerová, M., et al., *Organoclays with carbosilane dendrimers containing ammonium or phosphonium groups.* New Journal of Chemistry, 2018. **42**(2): p. 1187-1196.
102. Kirbay, F.O., et al., *Biofunctionalization of PAMAM-montmorillonite decorated poly (E-caprolactone)-chitosan electrospun nanofibers for cell adhesion and electrochemical cytosensing.* Biosens Bioelectron, 2018. **109**: p. 286-294.
103. Marroquín-Cardona, A.G., et al., *Aflatoxin B1 Sorption and Safety of Dietary Sodium Bentonite in Sprague-Dawley Rats.* Clays and Clay Minerals, 2022. **70**(2): p. 165-181.
104. Awinash Kumar, P.L., *Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD.* Materials Today, 2019. **Proccedings**.
105. Turhan, Y., et al., *Preparation and characterization of poly(vinylalcohol)/modified bentonite nanocomposites.* Microporous and Mesoporous Materials, 2013. **174**: p. 144-153.
106. Batana, F., et al., *Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée.* 2019. **5**(4).
107. Du, W., et al., *Combined determination analysis of surface properties evolution towards bentonite by pH treatments.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021. **626**: p. 127067.
108. Kadhom, M. and B. Deng, *Thin film nanocomposite membranes filled with bentonite nanoparticles for brackish water desalination: A novel water uptake concept.* Microporous and Mesoporous Materials, 2019. **279**: p. 82-91.
109. Madejová, J., *FTIR techniques in clay mineral studies.* Vibrational Spectroscopy, 2003. **31**(1): p. 1-10.
110. U. O. Aroke, A.A., R. O. Ogubunka, *Fourier-transform Infrared Characterization of Kaolin, Granite, Bentonite and Barite.* ATBU Journal of Environmental Technology, 2013. **6**.
111. Caglar, B., et al., *Characterization of the cation-exchanged bentonites by XRPD, ATR, DTA/TG analyses and BET measurement.* Chemical Engineering Journal, 2009. **149**(1): p. 242-248.
112. Guerra, D.L., et al., *Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal.* J Hazard Mater, 2008. **155**(1-2): p. 230-42.
113. Peter Bohác, L.D., Erik Zervas, Franz Königer, Rainer Schuhmann, Katja Emmerich, *Cation exchange capacity of bentonite in a saline environment.* Applied Geochemistry 2019. **100**: p. 407-413.
114. Rachmawati, H., C.A. Edityaningrum, and R. Mauludin, *Molecular inclusion complex of curcumin-beta-cyclodextrin nanoparticle to enhance curcumin skin permeability from hydrophilic matrix gel.* AAPS PharmSciTech, 2013. **14**(4): p. 1303-12.
115. S. Bakkialakshmi, G.J., *Characterization of β-cyclodextrin complexes with natural dye.* International Journal of Pharmaceutical, Chemical and Biological Sciences, 2015. **5**: p. 93-97.
116. Cai, L., et al., *β-Cyclodextrins as sustained-release carriers for natural wood preservatives.* Industrial Crops and Products, 2019. **130**: p. 42-48.
117. Mahmood, A., et al., *Development and in vitro evaluation of (beta-cyclodextrin-g-methacrylic acid)/Na(+)-montmorillonite nanocomposite hydrogels for controlled delivery of lovastatin.* Int J Nanomedicine, 2019. **14**: p. 5397-5413.

118. Iftode, A., et al., *Fluconazole-Beta-Cyclodextrin Inclusion Complexes. Preparation and Characterization in Solid State.* Revista de Chimie, 2001. **71**(3): p. 325-334.
119. Igor, L., *Phenolic and Aroma Composition of White Wines Produced by Prolonged Maceration. Food Technology and Biotechnology*, **2015**. **53**.
120. Merkyte, V., Longo, E., Windisch, G., Boselli, E., *Phenolic Compounds as Markers of Wine Quality and Authenticity. Foods*, **2020**. **9**(12).
121. des Chanalet, D.A.S., *Efecto del uso de lisozima sobre las caracteristicas quimicas, fisicas y sensoriales de un vino carmenere sometido a guarda con uso de microoxigenacion Thesis*, **2012**.
122. Cojocaru, G.A., Antoce, A.M., *Influience of fermentor type on polyphenol extraction in red wines produced from Cabernet Sauvignon Scientific Papers. Series B, Horticulture*, **2017**. **LXI**.
123. Somers, T.C., Verette, E., *Phenolic Composition of Natural Wine Types. Modern Methods of Plant Analysis*, **1988**: p. 219-257.
124. Ana, R.I.S., *Oxidabilitatea cinamaților din vinurile Viorica Chardonnay, Sauvignon Blanc și Legenda (roada 2017). Proiect de licenta*, **2018**.
125. Aleixandre-Tudo, J.L., et al., *Spectrophotometric Analysis of Phenolic Compounds in Grapes and Wines.* Journal Agricultural and Food Chemistry, 2017. **65**(20): p. 4009-4026.
126. Vlasova, I.V., Vershinin, V. I., *Determination of binary mixture components by the Firordt method with errors below the specified limit. Journal of Analytical Chemistry*, **2009**. **64**(6): p. 553-558.
127. Aurand, J.M., Grinbaum, M., Camponovo, A., Desseigne, J. M., Poupault, P., Meisterman, E., Chatelet, B., Davaux, F., Lempereur, V., *Phthalates: Potential sources and control measures.* BIO Web of Conferences, 2019. **12**.
128. Cinelli, G., Avino, P., Notardonato, I., Centola, A., Russo, M. V., *Rapid analysis of six phthalate esters in wine by ultrasound-vortex-assisted dispersive liquid-liquid micro-extraction coupled with gas chromatography-flame ionization detector or gas chromatography-ion trap mass spectrometry.* Analytica Chimica Acta, 2013. **769**: p. 72-78.
129. Hayasaka, Y., *Analysis of phthalates in wine using liquid chromatography tandem mass spectrometry combined with a hold-back column: Chromatographic strategy to avoid the influence of pre-existing phthalate contamination in a liquid chromatography system.* Journal of Chromatography A, 2014. **1372**: p. 120-127.
130. Guo, J., Luo, K., Chen, D., Tan, X., Song, Z., *A rapid and sensitive method for the determination of dibutyl phthalate in wine by flow-injection chemiluminescence analysis.* Journal of Food Composition and Analysis, 2013. **31**(2): p. 226-231.
131. Sorensen, L.K., *Determination of phthalates in milk and milk products by liquid chromatography/tandem mass spectrometry.* Rapid Commun Mass Spectrom, 2006. **20**(7): p. 1135-1143.
132. Ustun, I., Sungur, S., Okur, R., Sumbul, A. T., Oktar, S., Yilmaz, N., Gokce, C., *Determination of Phthalates Migrating from Plastic Containers into Beverages.* Food Analytical Methods, 2014. **8**(1): p. 222-228.
133. Cavaliere, B., Macchione, B., Sindona, G., Tagarelli, A., *Tandem mass spectrometry in food safety assessment: the determination of phthalates in olive oil.* Journal of Chromatography A, 2008. **1205**(1-2): p. 137-143.
134. Amanzadeh, H., Yamini, Y., Moradi, M., Asl, Y. A., *Determination of phthalate esters in drinking water and edible vegetable oil samples by headspace solid phase microextraction using graphene/polyvinylchloride nanocomposite coated fiber*

coupled to gas chromatography-flame ionization detector. Journal of Chromatography A, 2016. **1465**: p. 38-46.
135. Carrillo, J.D., Martinez, M. P., Tena, M. T., *Determination of phthalates in wine by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography-mass spectrometry. Use of deuterated phthalates as internal standards.* Journal of Chromatography A, 2008. **1181**(1-2): p. 125-130.
136. He, J., Lv, R., Zhu, J., Lu, K., *Selective solid-phase extraction of dibutyl phthalate from soybean milk using molecular imprinted polymers.* Analytica Chimica Acta 2010. **661**(2): p. 215-221.
137. Montevecchi, G., Masino, F., Di Pascale, N., Vasile Simone, G., Antonelli, A., *Study of the repartition of phthalate esters during distillation of wine for spirit production.* Food Chemistry, 2017. **237**: p. 46-52.
138. Cosme, F., Conceição, F., Ribeiro, T., Filipe-Ribeiro, L., Nunes, F. M., *White Wine Protein Instability: Mechanism, Quality Control and Technological Alternatives for Wine Stabilisation—An Overview. Beverages*, **2020**. **6**(1).
139. Ferraretto, E.C.J.S.P., *Test di stabilita proteica a confronto* L'enologo, 2015. **10**.
140. Philippidis, A., et al., *Application of Ultraviolet-Visible Absorption Spectroscopy with Machine Learning Techniques for the Classification of Cretan Wines.* Foods, 2020. **10**(1).
141. Maria, M.A., *Studiul compușilor fenolici din vinurile fetească albă și fetească regală în urma aplicării unor tratamente de condiționare.* Teză de doctorat, 2019.
142. Forniz, E.C.R., *Valutazione della stabilita proteica su vini liquorosi attraverso un test rapido* L'Enologo, 2011.
143. Scutaru, I., Balanuta, A., Zgardan, D., *The determination of oxidation behavior of white wines produced from local and european grape varietes using spectrophotometric method. Journal of Engineering Science*, **2018**. **4**.
144. Atkins, P.W., A. Meghea, and T. Vişan, *Tratat de chimie fizică*. 1996: Editura Tehnică.
145. Peter Atkins, J.d.P., *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY.* W. H. Freeman and Company New York, 2003.
146. R. Marchal, E.J.W., *New directions in stabilization, clarification and fining of white wines.* Woodhead Publishing Limited,, 2010. Managing Wine Quality; Reynolds, A.G., Ed.; Woodhead Publishing: Sawston, U**K, 2010.**: p. 188–225.
147. *Post-Fermentation Treatments and Related Topics*. 2014. p. 535-676.
148. Farha, S., et al., *The Effect of Chelating Agent on the Separation of Some Metal Ions from Binary Mixture Solution by Cation-Exchange Resin.* Nature and Science, 2010. **8**.
149. Cotea, V.D., *Treatise on Oenochemistry.* Romanian Academy: Bucharest, Romania,, 2009. **I**.

VALORIFICAREA CERCETĂRILOR REALIZATE

A. ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE ISI

1. **HORTOLOMEU Andreea**, MIRILĂ Diana-Carmen, GEORGESCU Ana-Maria, NEDEFF Florin-Marian, STURZA Rodica, NISTOR Ileana Denisa, *RETENTION OF PHTHALATES IN WINE USING NANOMATERIALS AS CHEMICALLY MODIFIED CLAYS WITH H_{20}, H_{30}, H_{40} BOLTRON DENDRIMERS*, Nanomaterials, **2023**, 13; DOI: 10.3390/nano13162301.

2. **HORTOLOMEU Andreea**, MIRILĂ Diana Carmen, URECHE Dorel, STURZA Rodica, ROSU Ana-Maria, NEDEFF Florin Marian, FÎNARU Adriana-Luminita, NISTOR Ileana Denisa, *CHEMICALLY MODIFIED CLAY ADSORBENTS USED IN THE RETENTION OF PROTEIN AND POLYPHENOLIC COMPOUNDS FROM SAUVIGNON BLANC WHITE WINE*, Nanomaterials, **2024**, 14; https://doi.org/10.3390/nano14070588.

B. ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE BDI

1. **HORTOLOMEU Andreea**, SCUTARU Iurie, ARSENI Alexandra, STURZA Rodica, NISTOR Ileana Denisa, *SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF POLYPHENOLIC AND PROTEIN CONTENT OF YOUNG WHITE WINES IN THE MOLDOVA AREA*, Scientific Study & Research, Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry **2021**, 22 (2), 213 – 225;

file:///C:/Users/Luncanu/Downloads/CSCC6202102V02S01A0007.pdf

2. **HORTOLOMEU Andreea**, NISTOR Ileana-Denisa, *WHITE WINE PROTEIN INSTABILITY: A REVIEW*, Journal of Engineering Sciences and Innovation, Volume 6, Issue 4 / **2021**, pp. 381-398;

https://jesi.astr.ro/wp-content/uploads/2021/12/3_Andreea-HORTOLOMEU.pdf

C. PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE INTERNAȚIONALE

1. **Andreea HORTOLOMEU**, Diana-Carmen MIRILĂ, Ileana Denisa NISTOR, 15-16 noiembrie **2018**, *Cationic clay tipe smectite – characterization and synthesis, used for sewage treatment*, conferinta: Student in Bucovina, prezentare orală.

2. **Andreea HORTOLOMEU**, Diana-Carmen MIRILĂ, Ileana Denisa NISTOR, 22-23 mai **2019**, *Pillaring cationic clays and their uses in the Enology*, conferinta: CONFERINTA Scolii Doctorale, prezentare orală.

3. **Andreea HORTOLOMEU**, Diana-Carmen MIRILĂ, PLATON Nicoleta, NISTOR Ileana- Denisa, *Intercalationa of cation clays with β-cyclodextrins and their uses in oenology*, 23-24 mai **2019**, CISA, poster.

4. MIRILA Diana-Carmen, PARVAN Madalina-Stefan, **HORTOLOMEU Andreea**, PLATON Nicoleta, NISTOR Ileana-Denisa, DIDI Mohamed Amine, AZZOUZ Abdelkrim,

Chemically modified cationic clay used for the removal of food dye Sunset Yellow FCF, International Conference of Applied Science, Bacău, 22-24 mai, 2019, poster, https://cisa conf.ub.ro/

5. 9-11.10.**2019**, **Andreea Hortolomeu**, Mirila Diana-Carmen, Platon Nicoleta, Nistor Ileana-Denisa, Abdelkrim Azzouz, *Oenology mycotoxins removal using cationic clays* International Conference "Achievements and Perspectives of Modern Chemistry", Organic and bioorganic chemistry (session III, P157), Poster (http://www.chem.asm.md/icich60/reg-parts.html)

6. 31.10-1.11.**2019**, iasichem, **2019**, ediția a III-a, Facultatea de Chimie, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza", Iași, *The use of cationic clays modified with Boltorn-type dendrimers, H20, H30, and H40 in the removal of polyphenolic compounds*, **Andreea Hortolomeu**, Diana- Carmen Mirilă, Madalina Stefania Pîrvan, Ileana Denisa Nistor, Rodica Sturza, Ecaterina Covaci, Scutaru Iurie, sesiunea postere

7. *Anthracene retention on Functionalized Anionic Clays - LDH in wastewater treatment processes*, Mădălina- Ștefania Pîrvan, Diana Carmen Mirilă, **Andreea Hortolomeu**, Laurance Pirault-Roy, Rachid Brahmi, Mohamed Amine Didi, Ileana Denisa Nistor, poster (https://www.chem.uaic.ro/ro/manifestari/zu- 2019.html).

8. **Andreea Hortolomeu**, Iurie Scutaru, Alexandra Arseni, Rodica Sturza, Ileana Denisa Nistor, 2021, *Spectrophotometric determination of polyphenolic and protein content of young white wines in the moldova area*, Scientific Study & Research, Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, SCSCCA, Volume 12, No.2/2021, pp.213-225; ISSN 1582-540X; https://pubs.ub.ro/?Pg=revues&rev=cscc6&num=202102&vol=2&aid=5275

9. **HORTOLOMEU Andreea**, MIRILĂ Diana Carmen, PETRUHOV Oleg, DIDI Mohamed Amine, COVACI Ecaterina, STURZA Rodica, SCUTARU Iurie, NISTOR Ileana Denisa, *Identification of the polyphenolic level of young white wines by treatment with various inorganic and organic materials*, 16th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building 25 27 Mai 2021, -poster, https://oproteh.ub.ro/;

10. **Andreea HORTOLOMEU**, Diana-Carmen MIRILĂ, Sid Ahmed ELHABIRI, Mohamed Amine DIDI, Yury SCUTARU, Rodica STURZA, Ileana-Denisa NISTOR, Abdelkrim AZZOUZ, 2021, *The effect of modified aluminosilicate lamelae on protein and polyphenolic compounds in white wine*, International Conference INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES 7-8 October 2021, Chisinau, Republic of Moldova, poster. Https://intelwastes.utm.md/int-conf-intelwastes/

11. Sid Ahmed ELHABIRI, Diana-Carmen Mirilă, **Andreea HORTOLOMEU**, Ileana-Denisa NISTOR, Mohamed Amine DIDI, L*iquid-solid extraction of la(iii) in nitrate medium by xad-1180 resin*, International Conference INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES 7-8 October 2021, Chisinau, Republic of Moldova, poster. Https://intelwastes.utm.md/int-conf-intelwastes/

12. Sid Ahmed ELHABIRI, Diana-Carmen MIRILA, **Andreea HORTOLOMEU**, Ileana-Denisa NISTOR, Mohamed Amine DIDI, *Depuration of terbium contaminated water using a liquid membrane supported*, International Conference INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES 7-8 Octomber 2021, Chisinau, Republic of Moldova, poster. Https://intelwastes.utm.md/int-conf-intelwastes/

13. **Andreea Hortolomeu**, Cosmin Jinescu, Diana-Carmen Mirilă, Oleg Petuhov, Rodica Sturza, Iurie Scutaru, Ileana Denisa Nistor, *Identification of polyphenolic level of young white wines by treatment with various inorganic and organic materials*, SIMI 24th September 2021, Bucuresti, Romania, poster, http://www.simiecoind.ro/organizatori-simpozion/

14. **HORTOLOMEU Andreea**, ARSENI Alexandra, Nistor Ileana Denisa, D*eterminarea stabilității proteice și a gradului de oxidabilitate a seriei de vinuri albe din zona moldovei folosind metoda spectrofotometrică*, CONFERINŢA TEHNICO-ŞTIINŢIFICE A STUDENŢILOR, MASTERANZILOR ŞI DOCTORANZILOR, 23-25 martie 2021, https://utm.md/cts-smd-2021/

15. **Andreea HORTOLOMEU**, Diana-Carmen MIRILĂ , Sid Ahmed ELHABIRI, Mohamed Amine DIDI, Yury SCUTARU, Rodica STURZA, Ileana-Denisa NISTOR, Abdelkrim AZZOUZ, *The effect of modified aluminosilicate lamelae on protein and polyphenolic compounds in white wine*, International Conference, INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES, 07-08 Octombrie 2021-poster, http://intelwastes.utm.md;

16. Sid Ahmed Elhabiri, Diana-Carmen Mirilă, **Andreea Hortolomeu**, Ileana-Denisa Nistor, Mohamed Amine Didi, *Liquid-solid extraction of La(III) in nitrate medium by XAD-1180 Resin*, INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES, 07-08 Octombrie 2021-poster, http://intelwastes.utm.md;

17. Sid Ahmed Elhabiri, Diana-Carmen Mirila, **Andreea Hortolomeu**, Ileana-Denisa Nistor, Mohamed Amine Didi, *Depuration of terbium contaminated water using a liquid membrane supported*, INTELLIGENT VALORISATION OF AGRO-INDUSTRIAL WASTES, 07-08 Octombrie 2021-poster, http://intelwastes.utm.md.

18. **Andreea Hortolomeu**, Diana-Carmen Mirilă, Dorel Ureche, Ileana-Denisa Nistor, 2-4 Noiembrie 2023, *The Use Of Clays Intercalated With Dendrimers In The Retention Of Undesirable Compounds In Wine*, Conferința națională cu participare internațională Ecologia şi Protecția Ecosistemelor-secția: Biotechnologies for environmental protection and resources' valorization, Ediția a XIV-a, Bacău, România-poster, https://epe.ub.ro.

19. Raluca-Florența Diaconescu, **Andreea Hortolomeu**, Răzvan Constantin Anasie, Gabriela Muntianu, Ana-Maria Georgescu, Ileana-Denisa Nistor, 11-12 Mai 2023, Bacău, România, *Studies On The Use Of Clay-Based Materials In The Retention Processes Of Some Aromatic Pollutants, Possibly Used In The Military Industry*, The 18th International Conference of Constructive Design and Technological Optimization in Machine Building Field, OPROTEH 2023, prezentare orală, https://oproteh.ub.ro.

20. **Andreea Hortolomeu**, Ana−Maria Roșu, Ana−Maria Georgescu, Vasilica−Alisa Aruș, Iurie Scutaru, Rodica Sturza, Ileana−Denisa Nistor, 10-12 Mai 2023, Bacău, România, *Retention Of Phthalates In Wine Using Chemically Modified Clays*, Doctoral School Days Innovation And Doctoral Research Hybrid Conference, poster, https://www.ub.ro/files/scoaladoctorala/evenimente/INNOVATION_AND_DOCTORAL_RESEARCH__call_for_papers.pdf

21. **Andreea Hortolomeu**, Diana-Carmen Mirila, Mohamed Amine Didi, Rodica Sturza, Yuri Scutaru, Ileana-Denisa Nistor, 20-22 Octombrie 2022, *Retention of Wine Pollutants on Chemically Modified Clays With Dendrimers*, Modern Technologies In The Food Industry-2022, Fifth edition, Chișinău, Republica Moldova, poster, https://mtfi.utm.md.

22. **Andreea HORTOLOMEU**, Diana-Carmen MIRILĂ, Ileana Denisa NISTOR, Mai 2024, OPROTEH, *Determination of the protein and polyphenol content of white wines treated with different porous materials using the spectrophotometric method*, poster.

D. PARTICIPĂRI LA CONFERINȚE NAȚIONALE

1. **HORTOLOMEU Andreea**, MIRILĂ Diana-Carmen, PÎRVAN Madalina Stefania, NISTOR Ileana Denisa, STURZA Rodica, COVACI Ecaterina, SCUTARU Iurie, *The use of cationic clays modified with Boltorn-type dendrimers H_{20}, H_{30}, and H_{40} in the removal of polyphenolic compounds*, Conferința Facultății de Chimie, IasiChem 2019, Ediţia a III-a, 31 octombrie – 1 noiembrie **2019**, Facultatea de Chimie, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, poster; http://www.chem.uaic.ro/manifestări/zu-2019.html;

2. PÎRVAN Mădălina-Ștefania, MIRILĂ Diana Carmen, **HORTOLOMEU Andreea**, PIRAULT-ROY Laurance, BRAHMI Rachid, DIDI Mohamed Amine, NISTOR Ileana Denisa, *Anthracene retention on Functionalized Anionic Clays – LDH in wastewater treatment processes*, IasiChem **2019**, Ediţia a III-a, Ediţia a III-a, 31 octombrie – 1 noiembrie 2019, Facultatea de Chimie, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza” din Iași, poster; https://www.chem.uaic.ro/ro/manifestari/zu-2019.html.

3. **HORTOLOMEU Andreea**, MIRILĂ Diana-Carmen, PLATON Nicoleta, DIDI Mohamed Amine, STURZA Rodica, SCUTARU Iurie, NISTOR Ileana Denisa, 2021, The effect of thioglycerol groups on different inorganic materials and their applications, ”Gheorghe Asachi” Technical University of Iasi, Romania 4th International Conference of the Doctoral School May 19 - 21, 2021, Iasi, Romania ,Iasi, Romania, prezentare orală, http://www.csd2021.tuiasi.ro/;

Alte activități desfașurate în timpul perioadei de cercetare

1. Mentiune, Conferința internațională pentru studenți ”Student în Bucovina”, 2018, Suceava, România, *Cationic clay tipe smectite – characterization and synthesis, used for sewage treatment*

2. Premiul 2, Conferința tehnico-științifice a studenților, masteranzilor și doctoranzilor, 23 – 25 martie 2021, Chișinău, Repiblica Moldova, *Determinarea stabilității proteice și a gradului de oxidabilitate a seriei de vinuri albe din zona Moldovei folosind metoda spectrofotometrică.*

3. Noaptea Cercetătorilor Europeni, ediția 2020, 25 Noiembrie 2020

4. Stagiu de cercetare Erasmus +: octombrie - decembrie 2019, Facultatea de Oenologie și Chimie, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău

ADNOTARE

Numele și prenumele: Hortolomeu (Luncanu) Andreea.
Denumirea tezei de doctorat: Studii și cercetări privind utilizarea materialelor neconvenționale pentru îndepărtarea unor substanțe poluante din vin.
Gradul științific solicitat: doctor în domeniul Științe Inginerești.
Localitatea: Universitatea „Vasile Alecsandri" din Bacău.
Anul prezentării tezei de doctorat: 2024.
Structura tezei de doctorat: 225 pagini, 92 figuri, 34 tabele, introducere, abrevieri, 7 capitole. În ultimul capitol sunt prezentate concluziile generale a prezentei teze de doctorat, iar la final este atașată o bibliografie selectivă care are peste 400 de referințe bibliografice.
Numărul de publicații pe baza tematicii tezei de doctorat: rezultatele obținute au fost publicate în 2 articole ISI, două articole BDI și peste 20 participări la conferințe naționale și internaționale.
Cuvinte-cheie: vinificație, bentonită autohtonă, DRX, BET, BJH SEM, impregnare, purificare, schimb ionic, polifenoli, instabilitate proteică, ftalați, vinuri locale, dendrimeri Boltorn, β-ciclodextrină.
Domeniul de studiu: Ingineria Mediului.
Scopul lucrării: constă în prepararea unor adsorbanți pe bază de argilă cationică, modificată prin procese chimice; caracterizarea și testarea lor privind capacitatea de reținere și de adsorbție a contaminaților și poluanților din industria de vinificație și alți compuși complecși din vin responsabili de instabilitatea acestuia.
Obiectivele cercetării constau în :

- dobândirea de noi cunoștințe în domeniul materialelor microporoase pe bază de argilă, cu proprietăți adsorbante și aplicabilitate directă în vinificație;
- prepararea materialelor argiloase de nanomateriale modificate chimic, cu suprafețe specifice bune, capabile să rețină diferiți compuși din vin și să diminueze, în procent cât mai ridicat, prezența de posibili contaminanți și poluanți aflați la nivel industrial;
- caracterizarea tuturor materialelor preparate;
- testarea materialelor în procesele de reținere a unor compuși din vin
- testarea materialelor în procesele de eliminare a unor posibili contaminați și poluanți regăsiți la nivel industrial;
- stabilirea parametrilor optimi, determinați la nivel de laborator, pentru metoda de adsorbție propusă;
- diseminarea informațiilor și a rezultatelor cercetării proprii în vederea punerii în valoare a potențialului de cercetare.

Noutatea şi originalitatea științifică. Originalitatea tezei de doctorat este dovedită prin prepararea și caracterizarea unor serii de adsorbanți pe bază de argilă cationică autohtonă, modificată chimic prin diferite procese. În același timp s-a urmărit analiza capacității de adsorbție contaminanților, poluanților și a compușilor nedoriți din vinurile locale din zona Moldovei. De asemenea, ca originalitate, s-a urmărit păstrarea calității organoleptice a vinurilor utilizate.
Rezultatele principale obținute. Pe baza cercetărilor experimentale efectuate în „Laboratorul de Cataliză și Materiale Microporoase" din cadrul Universității „Vasile Alecsandri din Bacău, Facultatea de Inginerie și Secției de Microvinicație a Universității Tehnice a Moldovei din Chișinău, s-au obținut o serie de îmbunătățiri aduse materialelor adsorbante pe bază de argilă cationică autohtonă. S-au preparat și obținut o serie de materiale adsorbante care au o capacitate ridicată de eliminare a contaminanților, poluanților și compușilor nedoriți din vinurile testate. În același timp, prin testări ample s-a observat o îmbunătățire a stabilității vinurilor în timp prin utilizarea acestor materiale neconvenționale.