UNIVERSITETI I TIRANËS
FAKULTETI I SHKENCAVE TË NATYRËS
DEPARTAMENTI I KIMISË INDUSTRIALE

Disertacion

i

Paraqitur nga

Z. REDI BUZO

në kuadër të mbrojtjes të gradës shkencore

DOKTOR

Tema: "**STUDIMI I FAKTORËVE OPERACIONALË INXHINIERIKË TË SHKËMBIMIT TË MASËS NË OPTIMIZIMIN E MIKRO-OKSIGJENIMIT GJATË PRODHIMIT DHE RUAJTJES SË VERËS SI DHE NDIKIMI I EFEKTEVE DYTËSORE NË CILËSINË E SAJ"**

Udhëheqës shkencor: **Akad. Asoc. Prof. Dr. ILIRJAN MALOLLARI**

Mbrohet më dt. …../…../…… para jurisë:

1. Kryetar ……
2. Anëtar (oponent)……
3. Anëtar (oponent)……
4. Anëtar ……
5. Anëtar ……

UNIVERSITETI I TIRANËS
FAKULTETI I SHKENCAVE TË NATYRËS

PROGRAMI

"TEKNOLOGJIA DHE MIKROBIOLOGJIA E USHQIMEVE DHE VLERËSIMI I SIGURISË DHE CILËSISË"

DISERTACION

TEMA

"STUDIMI I FAKTORËVE OPERACIONALË INXHINIERIKË TË SHKËMBIMIT TË MASËS NË OPTIMIZIMIN E MIKRO-OKSIGJENIMIT GJATË PRODHIMIT DHE RUAJTJES SË VERËS SI DHE NDIKIMI I EFEKTEVE DYTËSORE NË CILËSINË E SAJ"

Kandidati

M.Sc. Redi BUZO

Udhëheqës Shkencor

Akad. Asoc. Prof. Dr. Ilirjan MALOLLARI

Tiranë, 2014

Falënderime

Falenderime kryesore për Fakultetin e Shkencave të Natyrës dhe Departamentit të Kimisë Industriale, për mbeshtetjen dhe ndihmën e vazhdueshme për realizimin e studimit të doktoratës.

Falenderime të veçanta për udhëheqësin shkencor Prof.Dr. Ilirjan Malollari për ndihmën e pakursyer në realizimin e këtij punimi.

Falenderime të sinqerta edhe për Kantinën "RILINDJA" Korcë që më mundësoi ambientet dhe kushtet e duhura enologjike për aplikimin eksperimental të procesit.

Falenderime edhe për kompaninë Italiane AEB dhe departamentin e saj shkencor që më mbështeti teknikisht me analizat fiziko-kimike në mënyrë të vazhueshme përgjatë gjithë studimit.

Së fundmi dua të falenderoj familjen time për përkrahjen dhe mbështetjen e vazhdueshme.

PËRMBLEDHJE

Në këtë tezë paraqitet aplikimi për herë të parë në Shqipëri i një qasje inovative dhe të ekonomizuar në teknologjinë e prodhimit të verërave nëpërmjet teknikës specifike të mikro-oksigjenimit të verës si një mundësi për të shtuar oksigjenin në doza të vogla e mënyrë të kontrolluar. Studimi është realizuar duke marrë fillimisht në konsideratë parametrat e mundshëm si përmasat e difuzerit dhe madhësinë e flluskave të shpërhapura, ndikimin i ngopjes së përqëndruar të oksigjenit të tretur dhe koeficentin konvencional vëllimor të transferimit të masës k_La, që përcakton efikasitetin e transferimit të oksigjenit në kushtet hidrodinamike të sistemit enologjik. Në punën eksperimentale kemi patur si synim realizimin e një modelimi matematik të përshtatshëm me qëllim arritjen në mënyrë sa me të pavarur nga parametrat analitike të implementimit të procesit në rrugë eksperimentale të provuar paraprakisht si dhe me pas në rrugë industriale me anë të pajisjeve të posaçme. Modeli u ndërtua nëpërmjet llogaritjeve matematikore përmes një analizë të hollësishme të faktorëve ndikuese në proces si evidentimi i rrugëve oksigjen- konsumuese dhe eleminimit të hapsirave për mbioksigjenim dhe efekte dytësore. U evidentua koha e përshtatshme për fillimin e procesit, rëndësia e komponenteve përbërës dhe të ndikimit të faktorëve fiziko-kimike si CO_2 prezent nga fermentimi alkolik, prezenca e alkolit, niveli i pH, prania e SO_2 dhe komponenteve fenolike me prejardhje nga rrushi e druri i lisit. Procesi eksperimental u monitorua me raporte analitike të vazhdueshme dhe në bazë të krahasimeve me ecurine e verëbërjes në mënyrë tradicionale u identifikuan përparësitë dhe parametrat e përshtatshëm matematikore të shkëmbimit të masës për t'a bërë procesin lehtësisht të aplikueshëm edhe në mënyrë industriale.

Fjalë kyçe: *Mikro-oksigjenim, koefiçienti i transferimit të masës, modelim, difuzer mbi-oksigjenim, fenolike*

ABSTRACT

In this thesis submitted the application for the first time in Albania, as an economize's innovative approach and technology for the production of wine through specific techniques of wine micro-oxygenation as the ability to add small doses of oxygen in the way of controlled manner. The study initially taking into account parameters such as the size of diffuser, potential and the size of the bubbles of oxygen dispersed, the concentrated impact of saturation of dissolved oxygen and conventional volumetric coefficient of mass transfer k_La which determines the efficiency of the oxygen transfer in hydrodynamic conditions of wine system. We were experimental work focused on the realization of a suitable mathematical model in order to obtain results with analytical parameters independent of the implementation of the test process experimentally in advance and then industrial through special equipment. The model has been built through mathematical calculations, through a detailed analysis of the factors that affect the process of oxygen, along paths and for the elimination of spaces for over-oxygenation and seconds effects highlighted. It was the opportune moment for the start of the process, the importance of components and the impact of physical-chemical factors such as CO2, from the alcoholic fermentation, the presence of alcohol, the level of pH, the presence of SO2 and phenolic components coming from grapes and oak. Experimental procedure was monitored with continuous and analytical reports on the basis of a comparison with the performance of the wine has been produced traditionally in order to identify priorities and mathematical parameters of an exchange of ground to make the process simple and industrially applicable.

Keywords**:** *Micro-oxygenation, the mass transfer coefficient, modeling, diffuser, over-oxygenation, phenolic.*

PASQYRA E LËNDËS

	FALENDERIME	
	PËRMBLEDHJE	
	ABSTRACT	
	LISTA E FIGURAVE	
	LISTA E TABELAVE	
	HYRJE	
1	Çfarë është mikro-oksigjenimi i verës (hyrje në problematike)	1
1.1	Përse nevojitet mikro-oksigjenimi?	2
1.1.1	Fazat nëpër të cilat kalon mikro-oksigjenimi	4
1.2	Objektivat e studimit të doktoratës	6
1.2.1	Parametra të marrë në konsideratë	7
2	Shqyrtimi bibliografik i procesit të mikrooksigenimit të verës	9
2.1	Eksperienca të studimeve bashkëkohore	10
2.1.1	Rreziqe të mundshme nga mikro-oksigjenimi	12
2.1.2	Strategjia e studimit	13
2.2	Studime të fundit	15
2.2.1	Vlerësimi i studimeve	19
2.3	Tendeca e të ardhmes	19
3	Materiali dhe metoda	21
3.1	Prezantimi i llojit të varieteteve të përdorura për trajtim	22
3.2	Përshkrimi i verëbërjes tradicionale dhe bazat aplikative te mikro-oksigjenimit	22
3.2.1	Rrugët (forma) e konsumit të oksigjenit në verë	31
3.2.1.1	Rrugët enzimatike të konsumit të oksigjenit	32
3.2.1.2	Rrugët mikrobiologjike të konsumit të oksigjenit	33
3.2.1.3	Rrugët e reaksioneve kimike të konsumit të oksigjenit në verë përgjatë procesit të mikro-oksigjenimit	38
3.3	Reaksionet kimike gjatë mikro-oksigjenimit dhe efektet fizike të ndikimit të tij në verë	50
3.4	Faktorët me ndikim në procesin e mikro-oksigjenimit	58
3.4.1	Përcaktimi dhe ndikimi i koefiçientit të transferimit të masës kla në mekanizmat e reaksioneve	58
3.4.2	Difuzerët dhe përcaktimi i përmasave të poreve të shpërndarjes së oksigjenit si dhe numrin e madhësinë e flluskave	59
3.4.3	Ndikimi i tretshmërisë dhe konsumit të oksigjenit në varësi të temperaturës dhe parametrave të mikro-oksigjenimit	63
3.4.3.1	Efekti i temperaturës	63

3.4.4	Gjendja fiziko-kimike e përbërjes lëngut të verës si dhe ndikimi i ph dhe dioksidit të tretur të karbonit CO_2	67
3.4.4.1	Ndikimi i gjëndjes fiziko- kimike të lëngut referuar dhe pH	67
3.4.4.2	Ndikimi i gazit karbonik të tretur në verë	67
3.4.4.3	Ndikimi i përbërësve sheqerore prezente në mushtin e përdorur për mikro-oksigjenim	68
3.4.4.4	Efektet sipërfaqësore të alkolit etilik	68
3.4.5	Ndikimi i gjeometrisë së enës mbajtëse të verës.	69
3.4.6	Ndikimi i pranisë së përbërjeve që konsumojnë oksigjen si SO_2 dhe komponimet polifenolike	71
3.4.6.1	Ndikimi i dioksidit të squfurit SO_2	71
3.4.6.2	Përbërjet fenolike nga rrushi dhe nga druri i lisit	71
3.4.7	Rezultatet e marra dhe diskutimi i tyre	72
4	Principe, hartime dhe njëhsime të modelimit matematik dhe fizik të procesit të mikro-oksigjenimit	73
4.1	Modele fizike egzistuese për procesin e mikro-oksigjenimit	74
4.2	Skemat inxhinierike të aplikimit praktik të procesit të mikro-oksigjenimit	75
4.2.1	Metodat e përfshirjes së oksigjenit në verë	76
4.2.2	Modele inxhinierike të aplikimeve praktike të procesit të mikro-oksigjenimit	76
4.2.2.1	Mikro-flluskimi	78
4.2.2.2	Përshkrimi i problemit	79
4.2.3	Paraqitje inxhinierike të ndryshme	81
4.3	Modeli i thjeshtuar me parametra konstante	83
4.3.1	Modeli i përgjithshëm me parametra të ndryshueshëm	86
4.3.2	Krahasimi i dy modeleve: Me variabla konstante dhe të ndryshueshëm	89
4.4	Flluska oksigjeni të pastër të injektuara në një kolonë lëngu e cila nuk përmban gaz të tretur	90
4.5	Hartimi i modelit fizik dhe matematik me ngjashmëri për procesin tonë të përmirësuar	94
4.5.1	Flluska oksigjeni të pastër të difuzuar në një kolonë lëngu e cila përmban dioksid karboni të tretur	94
4.5.1.1	Madhësia e flluskës	101
4.5.1.2	Përcaktimi i madhësisë së flluskës.	104
4.5.1.3	Rritja e shpejtësisë fundore (në pjesën e sipërme)	105
4.5.1.4	Madhësia optimale e flluskës	105

4.6	Rezultate të njehsimeve të procesit (kryerja e llogaritjeve me parametra të njohur dhe ballafaqimi me rezultate nga modele të tjera)	107
4.6.1	Zhvillimi i modelit	107
4.6.2	Hidrodinamika e procesit	110
4.7	Përfundime	117
5	Eksperimentimi në impiant pilot eksperimental dhe impiant industrial i procesit të mikro-oksigjenimit	121
5.1	Përshkrimi i pjesës eksperimentale, ndjekja dhe monitorimi i procesit të mikro-oksigjenimit	121
5.2	Realizimi praktik në modelin fizik (eksperimental dhe industrial)	123
5.3	Modeli që propozojmë	124
5.3.1	Njehsime bazuar tek modelimi	128
5.4	Aplikimi i mikro-oksigjenimit ne kushtet tona industriale	128
5.5	Përshkrimi i skemës eksperimentale, ndjekja dhe monitorimi i procesit të mikro-oksigjenimit	131
5.5.1	Ndryshimet kimike gjatë procesit	136
5.6	Grupi i provave dhe eksperimenteve	138
5.6.1	Parametra të vëzhguar	139
5.7	Rezultatet analitike të produktit gjatë eksperimenteve	140
5.8	Rezultate te analizave komplekse	142
5.9	Grafikët e ndërtuar sipas analizave fiziko-kimike në rastin eksperimantal dhe industrial	149
6	Diskutimi i rezultateve	151
7	Përfundime dhe rekomandime	153
	Literatura	157
	Artikuj shkencorë	168
	Pjesëmarrje në konferenca	169

LISTA E FIGURAVE

Fig. 1.1	Treguesi i kursimeve në mikro-oksigjenim	3
Fig. 1.2	Fazat e ndryshme të verës së kuqe pas trajtimit më mikro-oksigjenim referuar (Lemaire 1995)	5
Fig. 3.1	Aparati AEB i kontrollit të mikro-oksigjenim	21
Fig. 3.2	Bombola me oksigjen	21
Fig. 3.3	Difuzerët porozë qeramike të përdorur	21
Fig. 3.4	Rrushi i varietetit Cabernet Sauvignon të përdorur	22
Fig. 3.5	Sheqerna të rrushit	26
Fig. 3.6	Acide organike të rrushit	26
Fig. 3.7	Paraqitja e disa përbërjeve fenolike	28
Fig. 3.8	Prezantimi i strukturës së Benzenit dhe Fenolit	39
Fig. 3.9	Difenolet dhe polifenolet	39
Fig. 3.10	Kategorizimi i komponimeve fenolike	40
Fig. 3.11	Stuktura unazore e flavonoidit	43
Fig. 3.12	Antocianina dhe Antocianidinat	45
Fig. 3.13	Ndryshimet e ngjyrës së Antocianinave nëlidhje me pH dhe me SO_2	47
Fig. 3.14	Taninat e rrushit	48
Fig. 3.15	Reaksionet acido-bazike të fenolit	49
Fig. 3.16	Përmbledhje e reaksioneve fenolike	50
Fig. 3.17	Raksion redoks	51
Fig. 3.18	Reaksionet e oksidimit fenolik	51
Fig. 3.19	Oksidimi kimik i çiftuar i komponimeve fenolike	52
Fig. 3.20	Reaksioni i kondesimit të drejtuar A-T	54
Fig. 3.21	Reaksioni i kondesimit të drejtuar T-A	55
Fig. 3.22	Vendosja e acetaldehidit në reaksionin e kondesimit për formimin e Antocianin- Tanin (A-T)	56
Fig. 3.23	Reaksioni i prodhimit të piranoantocianinave	57
Fig. 3.24	Tipe të ndryshme difuzerash të përdorura në këtë studim	60
Fig. 3.25	Difuzeri me membrane qeramike me permasa te vogla i perdorur per mikro-oksigjenim	60
Fig. 3.26	Aktiviteti i shpërndarjes përmasore të poreve për tipat e ndryshëm të difuzerave	61
Fig. 3.27	Vlera $k_L a$ (1/ s) e marrë për dy difuzerët	62

Fig. 3.28	Fluksi maksimal i oksigjenit të transferuar $k_L aC_{O_2}^*$ në varësi të temperaturës	66
Fig. 3.29	Shpejtësia fundore e flluskës dhe diametri i flluskës ne funksion të thyesit molar te etanolit	69
Fig. 3.30	Ilustrim i tufes se flluskave te oksigjenit të shpërhapura në verë gjatëe mikro-oksigjenimit ne momentin e difuzimit.	70
Fig. 4.1	Aspektet e raportit të tankut të montuar në një strukturë depo të madhe	75
Fig. 4.2	Varësia e oksigjenit te transferuar në lidhje me lartësine e lëngut dhe diametrin e flluskës	84
Fig. 4.3	Rendimenti i oksigjenit të tranferuar (Y_{O_2} = 1), në funksion të diametrit të flluskave	85
Fig. 4.4	Varësia e të gjithë parametrave përgjatë kolonës H	88
Fig. 4.5	Krahasimi i modelit të thjeshtuar me atë të përgjithshëm	89
Fig. 4.6	Varësia e parametrave (d, v_b, n, Y_{O_2}) për flluskat e oksigjenit të pastër, të transferuar në një lëng	92
Fig. 4.7	Efekti i hollimit të oksigjenit	97
Fig. 4.8	Ndryshimi i rendimentit maksimal të oksigjenit të transferuar	99
Fig. 4.9	Paraqitja skematike e sistemit mikro-flluskues për dozimin e oksigjenit përmes një shpërhapësi (difuzeri).	101
Fig. 4.10	Paraqitja skematike e transferimit të masës në zonën e sipërfaqes së kontaktit midis flluskave dhe lëngut.	102
Fig. 4.11	Vlerat e matura të koefiçientint të transferimit të masës (kLa) kundrejt diametërit të flluskës (de) për shpërhapjen e O_2 në ujë të pastër	103
Fig. 4.12	Varësia e diametërit të fluskës si funksion i diametrit të grykës së difuserit për 12% v / v etanol	104
Fig. 4.13	Rritja e shpejtësisë fundore si funksion i diametrit të flluskës	105
Fig. 4.14	Përqindja e O_2 të transferuar nga flluskat që përmbajnë O_2 të lëshuara në thellësi të ndryshme nga sipërfaqja e ujit (të pastër)	106
Fig. 5.1	Performanca e kolonës së flluskimit	122
Fig. 5.2	Paraqitje skematike e procesit të mikro-oksigjenimit	124
Fig. 5.3	Grafiku i oksigjenit të difuzuar e tretur përgjate mikro-oksigjenimit në tankun eksperimental pilot.	127
Fig. 5.3.1	Grafiku i oksigjenit të difuzuar e tretur përgjate mikro-	130

	oksigjenimit në tankun industrial	
Fig. 5.4	Tanku eksperimental pilot i aplikimit të procesit të mikro-oksigjenimit	132
Fig. 5.5	Tanku industrial i aplikimit të procesit të mikro-oksigjenimit	134
Fig. 5.6	Raporti i ndryshimit të ngjyrës për rastin eksperimental pilot	147
Fig. 5.7	Raporti i ndyshimit të antocianeve për rastin eksperimental pilot	147
Fig. 5.8	Raportit i ndryshimit të flavonoideve për rastin eksperimental pilot	147
Fig. 5.9	Raporti i ndryshimit të ngjyrës për rastin industrial	148
Fig. 5.10	Raporti i ndryshimit të antocianeve rasti industrial	148
Fig. 5.11	Raporti i ndryshimit të flavonoideve rasti industrial	148
Fig. 5.12	Paraqitja grafike e ndryshimit të ngjyrës	149
Fig. 5.13	Paraqitja grafike e ndyshimit të antocianeve	149
Fig. 5.14	Paraqitja grafike e ndryshimit të flavonoideve	150
Fig. 5.15	Paraqitja grafike e ndryshimit të indeksit të polifenoleve të përgjithshme IPP në gjatësi vale 280 nm	150

LISTA E TABELAVE

Tab. 2.1	Referencat e përdorura dhe strategjia e studimit	13
Tab. 2.2	Stategjia kërkimor-shkencore në identifikimin e studimeve të mikro-osigjenimit	14
Tab. 2.3	Përvoja e autoreve të ndryshëm në vitet e fundit	15
Tab. 3.1	Përbërjet e lëngut të rrushit dhe verës	25
Tab. 3.2	Disa komponentë aromatikë që ndodhen në verë	29
Tab. 3.3	Vitaminat e pranishme në rrush	30
Tab. 3.4	Përqëndrimi i përbërjeve fenolike në tipe të ndryshme vere	41
Tab. 3.5	Fenolet jo-flavonide	41
Tab. 3.6	Fenolet flavonoide	44
Tab. 3.7	Shpërndarja e formave të antocianeve në nivele të ndyshme pH	45
Tab. 3.8	Diapazoni i përmasave të poreve për difuzerët e përdorur	61
Tab. 3.9	Konstantja e Henrit për oksigjenin H_{O_2} (Pa m^3/ kg) në varësi të temperaturës	64
Tab. 3.10	Vlerat e koefiçientit të difuzionit të oksigjenit në ujë	65
Tab. 3.11	Vlerat e $k_L a$ në varësi të temperaturës	65
Tab. 4.1	Kushtet operuese për sistemin e aplikimit eksperimental	111
Tab. 4.2	Rezultatet e njehsimeve nga modelet e ekspozuara që marrin parasysh efektet kinetike dhe hidrodinamike	116
Tab. 4.3	Efekti i parametrave të punës dhe atyre fiziko- kimik mbi $C^*_{o_2}$, mbi $k_L a$ dhe mbi fluksin maksimal të oksigjenit të transferuar $k_L a C^*_{o_2}$	117
Tab. 4.4	Udhëzues i shpjegimit të simboleve të përdorura	119
Tab. 5.1	Dozat e oksigjenit te difuzuar ne procesin eksperimental	125
Tab. 5.2	Rezultatet e analizave të kryera në Q.K.K.Ushqimeve Tiranë	136
Tab. 5.3	Rezultatet ne fillime të procesit eksperimental	143
Tab. 5.4	Rezultatet në fund të procesit eksperimental	144
Tab. 5.5	Rezultatet në fillime të procesit industrial	145
Tab. 5.6	Rezultatet në fund të procesit industrial	146

HYRJE

Egziston një numur i madh studiuesish që deri në ditët e sotme kanë realizuar kërkime me bazë shkencore mbi reagimet fenolike në verë dhe rolin e tyre në proceset themelore enologjike të maturimit dhe oksidimit të saj. Kjo literaturë është shumë e rëndësishme për të kuptuar ndikimet e mundëshme të mikro-oksigjenimit.

Nga ana tjetër, ka vetëm pak hulumtime të thella shkencore të cilat kanë vlerësuar direkt ndikimin e mikro oksigjenimit në ngjyrën, strukturën dhe shijen e verës edhe pse numri i studimeve është në rritje.

Objektivi kryesor i këtij studimi ka qënë që të shqyrtojë gjendjen aktuale të njohurive në lidhje me mikro-oksigjenimin e verës si dhe aplikimin për herë të parë të kësaj teknike në Shqipëri duke marrë në konsideratë parametrat e mundshëm si ndikimi i ngopjes së përqëndruar të oksigjenit të tretur dhe koeficientin konvencional vëllimor të transferimit të masës k_La, që përcakton efikasitetin e transferimit të oksigjenit. Në të njëjtën kohë kemi patur si synim realizimin e një modelimi matematik të përshtatshëm me qëllim arritjen në mënyrë sa më të pavarur nga parametrat analitike të implementimit të procesit në rrugë eksperimentale të provuar paraprakisht si dhe më pas në rrugë industriale. Ky model do të ketë në themel aftësine e oksigjenit të difuzuar dhe të tretur në verë për t'u përfshirë në reaksionet biokimike.

Studimi mori në konsideratë përqëndrimin e sheqerit në musht i cili shkakton një zgjerimin viskoziteti duke na çuar në një rënie të konsiderueshme të vlerës së k_La-së. Njëkohësisht në këtë studim u pa se përqëndrime minimale të alkolit dhe rritja e këtij përqëndrimi në mënyrë progresive mbështet fuqishëm transferimin e oksigjenit. Në anën tjetër u evidentua se prania e dioksidit të karbonit të tretur në verë ul në mënyrë dramatike transferimin e oksigjenit.

U pa gjithashtu se prania e komponimeve anti-oxidante (SO_2) apo komponimeve oksigjen konsumuese si polifenolet, nuk pati impakt domethënës në transferimin e oksigjenit. Gjithashtu gjatë këtij studimi u morën në konsideratë parametra pune si temperatura dhe përmasat gjeometrike të tankut. Po kështu u morën në konsideratë edhe efektet e mundëshme dytësore në cilësinë e verës e cila i është nënshtruar këtij procesi. Procesi realizohet duke monitoruar dhe krahasuar evoluimin apo ndryshimin e parametrave në verërat e njëkohëshme të prodhuara nga trajtimi tradicional dhe trajtimi me mikroksigjenin. Modeli matematik i përpunuar tregon se kemi mundësi që në mënyrë sa më të pavarur nga analizat fiziko-kimike të ngremë një model funksional për procesin e për t'a bërë atë lehtësisht të aplikueshëm në shkallë industriale. Ky studim është pjesë e integruar dhe në vazhdimësi të studimeve të tjera të bëra në këtë fushë gjatë viteve të fundit në shkencën e verë bërjes.

Studimi përshkruan zhvillimin historik të teknikës dhe aplikimin praktik nga ana jonë në ditët e sotme duke kaluar përmes një modelimi matematik me përfitime ekonomike e lehtësi veprimesh.

KAPITULLI I

1. ÇFARË ËSHTË MIKRO-OKSIGJENIMI I VERËS (HYRJE NË PROBLEMATIKË)

Oksigjeni gjithmonë ka qënë një komponent shumë i rëndësishëm në procesin e prodhimit të verës. Një pjesë e madhe e artit dhe e shkencës së verëbërjes ka të bëjë me menaxhimin e ekspozimit në kohë dhe sasi ndaj oksigjenit. Që në kohë të hershme janë njohur efektet dëmtuese të oksigjenit të tepërt në verë në formën e kafezimit të ngjyrës së saj, zhvillimit të aromave aldehidike dhe humbjes së shijes së frutave (Halliday and Johnson, 2003). Parandalimi dhe kontrolli i kontaktit me oksigjenin është shqetësimi kryesor i metodave moderne për të bërë verë. Kjo është veçanërisht e vërtetë dhe bashkëkohore në prodhimin e verës së bardhë. Nga ana tjetër verëbërësit qëllimisht inkurajojnë ekspozimin ndaj oksigjenit në disa hapa në procesin e prodhimit. Për shembull, është e njohur mirë se disa ajrime rrisin cilësinë dhe shpejtësinë e fermentimit alkolik dhe ndikojnë në stabilizimin e verës duke promovuar kështu praktikat e oksigjenimit. Shumë prej përfitimeve të maturimit të verës në fuçi lisi janë për shkak të shpërhapjes të ngadaltë e oksigjenit nëpërmjet mureve apo pareteve të drurit të fuçisë, por që maturimi afatgjatë pastaj zhvillohet me shumicë në shishe pa prani të oksigjenit. Megjithatë është vërejtur që, pasi hapen shishet kanë nevojë për një periudhë të shkurtër kontakti me ajrin në formën e qetësimit ose "frymëmarrjes", për të përmirësuar cilësinë e verës para konsumit. Në mënyrë të qartë, prodhimi i verës është një ekuilibër kompleks midis mbrojtjes nga oksigjeni dhe oksigjenimit të kontrolluar dhe kërkohet që çdo ekspozim i oksigjenit gjatë prodhimit të verës në lidhje me kohën dhe dozën të merret në konsideratë në mënyrë të kujdesshme.

"*Mikro-oksigjenimi (MOX) është një teknikë relativisht e re që përfshin shtimin në mënyrë të kontrolluar të sasive të vogla të oksigjenit në faza të ndryshme të procesit të prodhimit të verës*." (Moutounet et al, 1998;. Silva et al, 1999; Rowe dhe Kingsbury, 1999; Parish etal.2)

Teknika është zhvilluar fillimisht në Francë, por tani është duke gjetur përdorim gjithnjë e më të madh në të gjithë botën verëbërëse. Ky studim ofron detaje mbi zbatimin praktik të mikro-oksigjenimit. Ai gjithashtu përmbledh literaturën e vënë në dispozicion në baza shkencore të teknikës duke nënvizuar reçensionet dhe studimet shkencore që janë përpjekur për të vlerësuar ndikimin e mikro oksigjenimit në strukturë, aromë dhe në cilësinë e verës.

Ajo çka kemi kuptuar deri tani nga kimizimi i verës tregon se oksigjeni padyshim luan një rol të rëndësishëm në reagimet fenolike që kanë të bëjnë me stabilizimin e ngjyrës

dhe të procesit të vjetërimit apo maturimit. Megjithatë kjo nuk na siguron që teknika e mikro-oksigjenimit është vazhdimisht në gjëndje për të ofruar reagimet e dëshiruara. Vlerësimet shkencore të kërkesave aktuale të mikro oksigjenimit kanë ofruar prova se mikro-oksigjenimi mund të rrisë intensitetin e ngjyrës duke rritur edhe stabilitetin e ngjyrës. Sidoqoftë mikro-oksigjenimi mund të konsiderohet në të njëjtën kohë edhe i rrezikshëm përderisa përdor formën e gaztë të oksigjenit në verë. Nëse procesi menaxhohet në mënyrë rreptësisht të kontrolluar mund të ofrojë përfitime shumë të mira në prodhimin e një vere cilësore, në rast të kundërt mund ta dëmtojë atë. Edhe pse mikro-oksigjenimi nuk prodhon ndryshime në strukturën e taninave, është vërejtur se pas mikro oksigjenimit ka një ndikim më të ulët në ndjeshmërinë tanike në ndjesorët e gjuhës. Sa vjen e më tepër po rritet mbështetja për pohimin se mikro-oksigjenimi rrit aromën e frutit dhe redukton shijet barishtore të gjelbërta në verë. Po kështu nuk është provuar në mënyrë të qartë rreziku potencial i rritjes së dëmtimeve mikrobike të lidhura me mikro-oksigjenimin. Me interes aktual është edhe aktiviteti anti-oksidant në verë për shkak të rëndësisë në përfitimet e mundëshme të shëndetit të verës. Edhe pse mikro oksigjenimi mundëson uljen e kapacitetit anti-oksidant në verë ky aspekt kërkon studime të mëtejshme.

1.1 PËRSE NEVOJITET MIKRO-OKSIGJENIMI?

Mikro-oksigjenimin mund ta përkufizojmë përgjithësisht si një proces shtimi të vazhdueshem i sasive të oksigjenit tërësisht të percaktuara. (Midis përfundimit të fermentimit alkolik e deri në mbushjen e shisheve)

Mikro-oksigjenimi ka qenë i përfshirë komercialisht në Francë si një teknike e trajtimit të verës që nga viti 1991 kur Patrick DuCournau filloi të eksperimentonte për verërat e Madiran në jugperëndim të Francës. Mënyra tradicionale e vjetërimit të verës konsiston në maturimin e saj në fuçi druri pas përfundimit të fermentimit alkolik. Fuçitë prej druri japin shumë përfitime të tjera në verë dhe jo vetëm ruajtjen ku më i rëndësishëm është shtimi i shijes dhe trupit te saj. Pavarësisht nga avantazhet e fuçive prej druri përdorimi i tyre ka një kosto mjaft të lartë për një punishte vere. Kostoja e një fucie është relativisht e lartë për një ene me një jetë të dobishme prej vetëm tre vjetesh (Euro 400-700 për njesi); gjithashtu i gjithë procesi i punës së nevojshme për të mirëmbajtur një fuçi (mbushje, zbrazjes, monitorimit, pastrimin dhe ruajtjen) ka një kosto të konsiderueshme. Përveç kostos së lartë që ka ena prej druri, kur vjeterohet shumë ose kur nuk ka pastrimin e duhur mund të jetë edhe e dëmshme për cilësinë e verës, duke i shkaktuar dëme të pariparueshme asaj. Kjo për shkak se druri mban me vete shumë baktere dhe maja (p.sh. acetobacter dhe brettanomyces) nëse praktikat e higjenës në kantinë nuk janë të plota. Çdo fuçi (zakonisht 225 litra) kërkon të njëjtin nivel të analizave si një enë e vetme çelik-inox, kështu shpenzimet laboratorike mund të jenë shumë të larta për veretaritë me prodhimtari të mëdha.

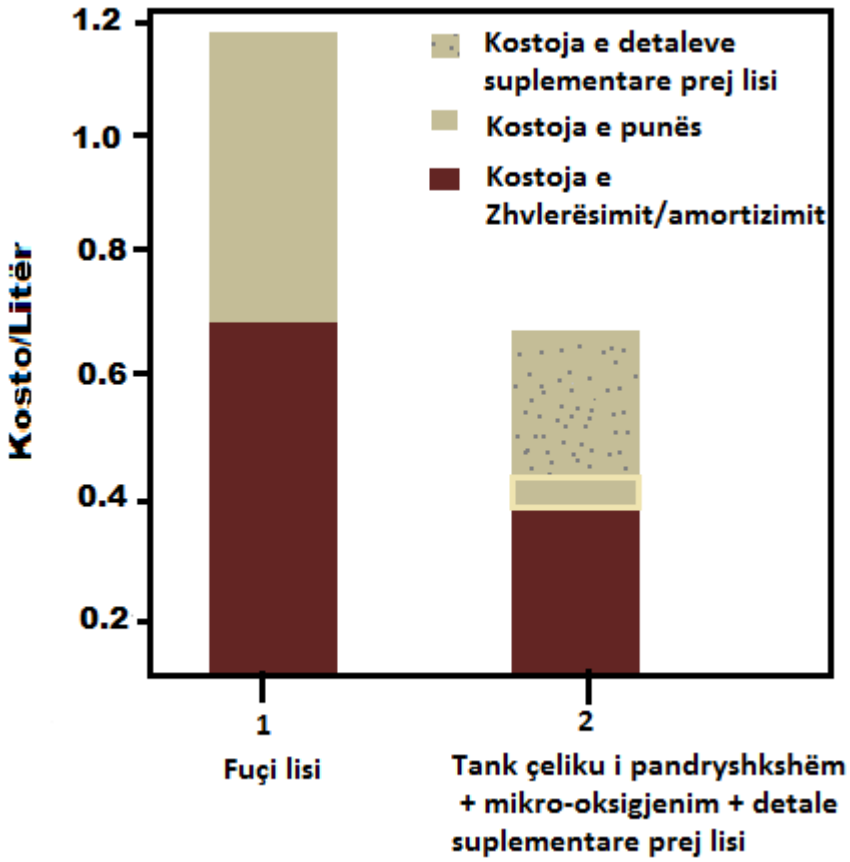


Figura 1.1 *Treguesi i kursimeve në mikro-oksigjenim*

Analiza më lart tregon maturimin në fuçi në krahasim me mikro-oksigjenimin. Supozohet që fuçitë kanë kohë amortizimi mbi 3 vjet, amortizimi llogaritet në të dy njësitë, mikro-oksigjenim dhe tanke çeliku. Në këtë analizë përfshihen edhe shpenzimet e punës që kërkojnë të gjitha fuçitë si dhe operacionet që përfshijnë ruajtjen dhe monitorimet laboratorike.

Për kantinat e verës me prodhim të mesëm kostoja është relativisht më e ulët, pasi përdoren tanket apo vaskat e mëdhaja (5000 - 1.000.000 litra) të ndërtuara nga inerte apo materiale të tilla si çelik-inox, si rrjedhim edhe kostoja do të jetë më e ulët. Por nëse do e maturonim gjithë sasinë e prodhuar në fuçi lisi atëhere kostoja do të rritej shumë.

Maturimi i verës në enë të mëdha duke shtuar në të ashkla lisi (në formë çipsesh apo stavash), i japin asaj shijen e lisit edhe pa përdorur fuçi prej atij materiali. Në të njëjtën kohë kemi shtuar një nivel më të lartë tanik i cili është i domosdoshëm për evoluimin e parametrave të lëndëve organike që gjënden në verë.

Shtimi i dozave të kontrolluara të oksigjenit në tanket e verës është një përpjekje e rëndësishme për të zëvendësuar pasqyrimin e efektit të transferimit të oksigjenit që kanë

dërrasat e përshkueshme të fuçive prej druri. Një krahasim i papërpunuar kosto/analiza është paraqitur në figurën 1.1 e cila jep një tregues të kursimeve që mund të arrihen duke përdorur mikro-oksigjenimin kundrejt maturimit në fuçi tradicionale.

Një aspekt shumë i rëndësishëm i procesit të mikro-oksigjenimit është edhe mundësia që ofron për t'ju përshtatur shijeve dhe kërkesave të reja në botën verëpirëse. Në ditët e sotme ka një tendencë për verëra me më pak shije të drurit të lisit që vjen nga maturimi në fuçi lisi si dhe të verërave të buta e të mire harmonizuara. Zhvillimi i mikro-oksigjenimit ka pasur mbështetje edhe për argumentin se proceset tradicionale të oksigjenimit janë në thelb të ndryshueshme dhe të vështira për të rregulluar, ndërsa metoda e mikro-oksigjenimit siguron më shumë kontroll të drejtpërdrejtë dhe është më e parashikueshme (Nel, 2001; Jones et al, 2004).

Interesante është se kjo qasje e re teknologjike e manipulimit të ekspozimit të oksigjenit ka gjetur mbështetje mes të dyja shkollave të verëbërjes, asaj klasike dhe të vjetër si dhe verëbërsve të quajtur si verëbërësit e botës së re dhe moderne duke bërë që mikro-oksigjenimi të bëhet një pjesë udhëzuese bashkëkohore dhe thelbësore për verëbërësit në shumicën e vendeve prodhuese të verës (Zoecklein etal., 2002).
Mbështetësit e mikro oksigjenimit pohojnë se aplikimi i kësaj teknike ka rezultuar në përmirsimin e ngjyrës, strukturës dhe shijes në vererat e trajtuara.

1.1.1 Fazat nëpër të cilat kalon mikro-oksigjenimi

Përgjegjëset për strukturën dhe ngjyrën e verës janë komponimet fenolike. Kështu mund të pranojmë se përmirësimet për shkak të procesit të mikro-oksigjenimit kanë në themel reaksionet biokimike që përfshijnë fenolet dhe oksigjenin.

Qëllimi kryesor i mikro-oksigjenimit është përmirësimi i cilësive sensoriale dhe fiziko-kimike të verës së kuqe nëpërmjet evoluimit të parametrave polifenolike për të përftuar:

a) Përmirësimin e strukturës së verës
b) Stabilizimin e ngjyrës
c) Reduktimin e aromave bimore
d) Reduktime të sulfureve

Përvoja tregon se zhvillimi ndijor (i shijes) i verës nën trajtim me mikro-oksigjenim nuk është linear, por i nënshtrohet një sjelljeje të ndryshueshme me kalimin e kohës. Kjo sjellje është ndarë në faza të cilat janë të përfaqësuara mirë grafikisht dhe janë treguar në figurën 1-2.

Faza e strukturimit

Kjo fazë fillon zakonisht para shtimit të SO_2 dhe karakterizohet nga ndërtimi i strukturës së verës dhe fillimi i fermentimit alkolik. Në fillim vera ka një intensitet të mbyllur dhe një intensitet aromantik të ulët. Taninat janë agresive dhe intensive me një tendence shijuese irritative. Këto janë karakteristika të përshtatshme për një verë të shëndetshme, kandidate për t'u trajtuar dhe dërgimi i saj direkt në fuçi do të humbiste mundësinë për të nxitur përmirësimin përmes shtimit të oksigjenit në tank.

Vera në fazat e hershme të shtimit të oksigjenit priret për t'u bërë më agresive në strukturë dhe më pak harmonike. Është e vështirë për të dhënë një përshkrim të saktë të kësaj faze, sepse nuk janë gjetur ende faktorë të kënaqshëm dhe stabël analitikë për të na ndihmuar në vlerësimin e fenomeneve të vërejtura.

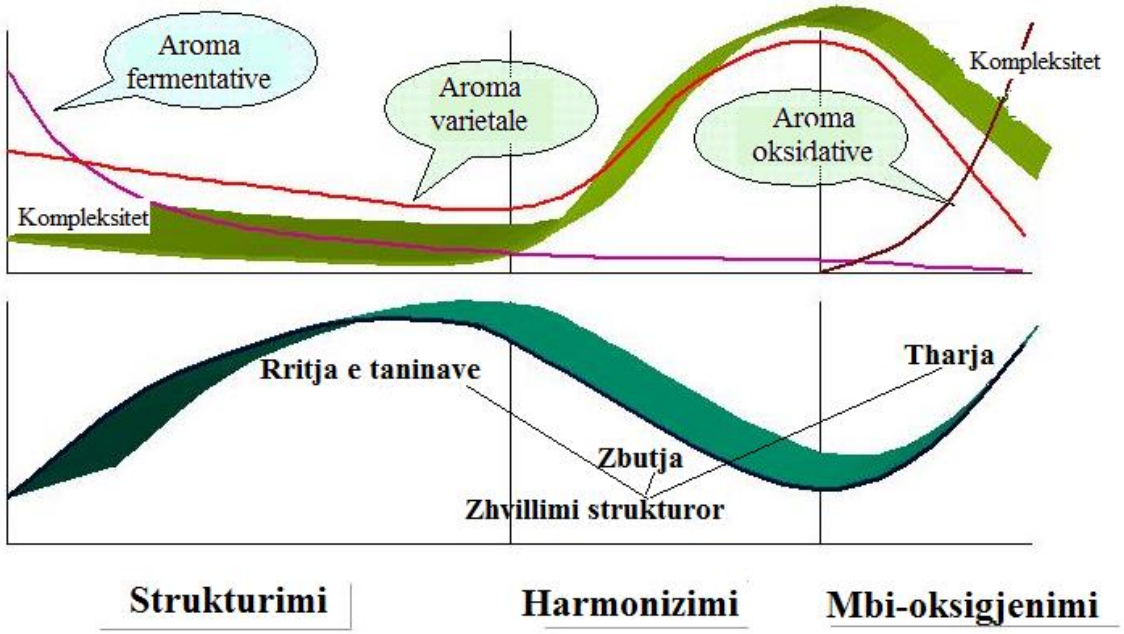


Figura 1.2 *Fazat e ndryshme të ndryshimeve organo-leptike të verës së kuqe gjatë trajtimit më mikro-oksigjenim referuar (Lemaire 1995)*

Fundi i kësaj faze të strukturimit përcaktohet nga përmbysja e këtyre tendencave të cilat janë: vera fillon të zbutet, kemi në këtë pikë gjithashtu një zvogëlim të karakteristikave aromantike bimore apo barishtore. Faza e strukturimit mund të zgjasë diku nga tre ditë në gjashtë javë. Normat e dozimit priren të jenë relativisht të larta gjatë kësaj periudhe zakonisht në mes vlerave 20-90 mg O2 / litër verë / muaj

Fundi i fazës së strukturimit në përgjithësi përkon me përfundimin e fermentimit malo-laktik (MLF), ky është procesi më i rëndësishëm i kësaj faze bashkë me shtimin e SO_2.

Faza e harmonizimit

Faza e harmonizimit ndryshon me fazën strukturimit. Kjo është periudha e kohës nga maturimi tek futja në shishe e verës. Ne mund ta quajmë atë si fazën e evolucionit të verës sepse ndryshimet që ndodhin në këtë fazë janë të pakthyeshme ndryshe nga ato të fazës së parë.

Faza e harmonizimit fillon kur struktura e verës ka arritur kulmin e intensitetit të saj. Nga kjo strukturim ka një rritje të dukshme në shije, ngjyrë dhe kompleksitetin e përgjithshëm aromatik. Ky përparim parametrash vazhdon deri sa të jetë arritur një strukturë minimale. Ky është momenti kur duhet të ndërpritet trajtimi me mikro-oksigjenim. Në këtë fazë normat e dozimit të oksigjenit janë zakonisht shumë më të ulëta se për fazën e strukturimit (1-10 mg / L /muaj). Faza e harmonizimit mund të zgjasë nga 3 javë në gjashtë muaj në varësi të llojit të verës që duam të prodhojmë.

Faza e mbi-oksigjenimit

Pasi arrihet strukturimi optimal i verës, trajtimi i mëtejshëm çon në mbi-oksigjenim. Kjo karakterizohet nga një rritje e shijeve dhe komponimeve të oksiduara. Kjo kërkon që verëbërësit të ushtrojnë një monitorim të rreptë e të vazhdueshëm per të mos lejuar që vera të kalojë në mbi-oksigjenim.

1. 2 OBJEKTIVAT E STUDIMIT TË DOKTORATËS

Fokusi kryesor i këtij studimi ka për të kaluar përmes një modelimi matematikor i cili do të shoqërohet nga studimi i faktoreve operacionale inxhinierike të shkëmbimit të masës në optimizimin e mikro-oksigjenimit gjatë prodhimit dhe ruajtjes së verës si dhe ndikimi apo identifikimi i efekteve dytësore në cilësine e saj. Suksesi i këtij studimi apo aplikimi, kushtëzohet shumë nga aftësia për të realizuar një modelim të saktë inxhinierik me qëllim kontrollin e saktë të raportit të dozimit të oksigjenit në verë.

Ky studim kalon përmes:

- ***modelimit matematikor***
- ***studimit***
- ***optimizimit***
- ***identifikimit***

1.2.1 Parametra të marrë në konsideratë

Studimi për modelimin matematik të aplikimit të vlerave mikro-oksigjenuese u krye duke marrë në konsideratë gjatë modelimit kushtet enologjike në të cilat ai realizohet duke përfshire në diskutim:

- Rrugët e konsumit të oksigjenit në verë.
- Gjëndjen fiziko-kimike të përbërjes së lëngut të verës të lidhura me përqendrimin e sheqernave, alkolit, pH dhe dioksidit të tretur të karbonit CO_2.
- Ndikimin e pranisë së përbërjeve "oksigjen konsumues" si SO_2 dhe komponimet polifenolike.
- Ndikimin e tretshmerisë dhe konsumit të oksigjenit në varësi të temperaturës dhe pH si dhe në efekte dytësore të mundëshme.
- Përcaktimin dhe ndikimin e koefiçientit të transferimit të masës k_La në mekanizmat e reaksioneve.
- Përcaktimin e përmasave të poreve të shpërndarjes së oksigjenit si dhe numri e madhësia e flluskave të bazuar në hidrodinamikën e procesit.
- Ndikimi i gjeometrisë dhe lehtësive të enëve mbajtëse të përshtatshme.
- Ndërtimin e një modeli të përshtatshëm matematikor të aplikimit me synim ekonomizimin e procesit të mikro-oksigjenimit duke minimizuar kostot.

Në qëndër të këtij studimi qënë efekti i raportit të dozimit në ndryshimet kimike dhe efektet sensoriale që i korrenspondojnë këtij ndryshimi duke minimizuar kontrollin analitik të bazuar në analizat fiziko-kimike. Metoda e dozimit të oksigjenit në volume të vogla të verës u aplikua duke përdorur difuzues specifike qeramike (prodhuar nga AEB). Avantazhi i difuzerit apo shpërhapesit poroz qeramik është se ai e shpërhap në grimca shumë të vogla oksigjenin duke mos krijuar bulba të mëdha dhe efektshmëria është 100%.

Teknika e mikro oksigjenimit konsiston në gjenerimin apo difuzimin e mikro-flluskave të oksigjenit të gaztë të pastër (në diametër të flluskës më të ulët se 1,5μm flluskë) në rastin tonë në diametër flluske <0.5 μm brënda tankeve të verës, duke përdorur difuzer gazi me strukturë qeramike poroze. Duhet përmendur se deri tani nuk janë konkluduar ende analiza racionale të efiçencës së transferimit gjatë këtij procesi.

Për të kuptuar tretshmërinë apo përhapjen e oksigjenit në verë u zbatua implementimi i koncepteve konvencionale kimiko-inxhinierike me anë të përshkrimit dhe modelimit të fenomenit të transferimit të masës ndërmjet fazes së gaztë dhe të lëngët

(Calderbank 1967). Kjo mund të çojë në një kuptim më të mirë dhe në zotërimin e teknikës së mikro-oksigjenimit.

Pra, qëllimi i kësaj pune është që të zhvillojë më tej studimet e deritanishme në përcaktimin e faktorëve me të spikatur që janë në gjëndje të ndikojnë në efiçensën e transferimit të oksigjenit në verë. Më saktësisht, kjo do të na lejojë të sigurojmë të dhëna për të vlerësuar nëse është bërë transferimi i përgjithshëm i oksigjenit të injektuar me anë të procesit të difuzimit, ashtu sikurse supozohet vazhdimisht pa ndërmarrë ndonjë akt verifikimi analitik.

Megjithatë, është parë se në punime të mëparshme (Devatine et al. 2007), kemi shembull të nxjerrjes në dukje të rasteve kur kemi pengim me forcë të transferimit të oksigjenit për shkak të pranisë së ngopjes së tretesirës me dioksid karboni të tretur. Në këtë rast, përdorimi i "transferimit të përgjithshëm" mund të jetë burim i gabimeve të mëdha në strategjinë e mikro-oksigjenimit.

KAPITULLI II

2.SHQYRTIMI BIBLIOGRAFIK I PROCESIT TË MIKROOKSIGENIMIT TË VERËS

"Oksigjenimi është i pashmangshëm gjatë verëbërjes prandaj është mirë të dimë së çfarë ndodh" ka thënë Singelton,1987.

Mikro oksigjenimi është një teknike e re inovative e cila përfshin kontrollin e përqëndimit apo difuzimit të oksigjenit në verë përgjatë evoluimit të komponimeve polifenolike në funksion të maturimit apo strukturimit të parametrave të lidhura me stabilizimin e aromës, ngjyrës dhe konsolidimit të trupit të saj. Fillimisht është supozuar dhe tani sa vjen e më fort po vërtetohet se si pasojë e aplikimit të kësaj teknike mund të riprodhohen karakteristika të mira në verë për një kohë të shkurtër dhe me një kosto më të ulët.

Teknika u zhvillua për herë të parë në fillim të viteve 1990 nga Patrick Ducournau një prodhues vere nga Madiran një zonë në jugperëndim të Francës (Dempsey 2001). Kjo zonë është e njohur dhe sot e kësaj dite për verën e kuqe me karakter tanik dhe të ashpër gjë, e cila kërkon vite vjetërimi para se të konsumohet. Qëllimi i Ducournau ishte të përmirësonte ashpërsinë e verës duke e bërë më të butë dhe të konsumohej më shpejt duke përdorur teknikën e mikro-oksigjenimit, e cila gjeti një përdorim të gjërë në të gjithë botën verëbërëse. Mund të thuhet se gjatë teknikës së mikro-oksigjenimit nuk mund të përftohen gjithmonë vetëm reaksione të dëshiruara. Oksigjeni është faktori kryesor në këtë teknikë dhe ai luan një rol të rëndësishëm në reaksionet fenolike, të cilat lidhen me stabilitetin e ngjyrës dhe maturimin në verë prandaj është e rëndësishme që ekspozimi i verës kundrejt oksigjenit si proces duhet të menaxhohet me kujdes.

Efektet e ekspozimit të verës kundrejt oksigjenit si zhvillimi i aromave të aldehideve etj janë njohur dhe nga Pasteri (Holliday and Johnson, 2003). "Mikro-oksigjenimi si teknikë e re përfshin kontrollin e sasive të vogla të oksigjenimit në stade të ndryshme të procesit të pregatitjes së verës" (Moutonet et al., 1998; Silva et al., 1999; Rowe and Kingsbury 1999; Parish et al., 2000), "gjithashtu kjo teknikë siguron kontroll të drejpërdrejtë" (Neil, 2001; Jones et al., 2004). Termi mikro-oksigjenim i referohet dozave të vogla të trajtimit 2-4mg/L/muaj të cilat aplikohen pasi ndodh fermentimi malolaktik (Paul 2002; Loch 2002; Toit et al., 2006a).

Kjo metodë përdoret në përgjithësi në mënyrë të vazhdueshme dhe në periudhë të gjatë kohore, por ka dhe shumë prodhues vere që rekomandojnë ndërprerje të dozave apo përdorim për një periudhë të shkurtër kohore.

Vlerësimet e shkencëtarëve, të cilët janë marrë me aplikimin e kësaj teknike kanë vërtetuar se teknika e mikro-oksigjenimit intensifikon ngjyrën duke e përmirësuar atë dhe duke i dhënë stabilitet. Është vënë re gjithashtu se kemi ndryshime në stukturën e taninave gjë e cilat pasqyrohet në ashpërsinë dhe shijen e verës. Në vijim të studimit do të jepen rezultatet shkencore lidhur me reaksionet fenolike në ndikim të teknikës së mikro-oksigjenimit.

2.1 EKSPERIENCA TË STUDIMEVE BASHKËKOHORE

Prodhimi i verës në praninë e shtimit të kontrolluar të oksigjenit, të ideuar dhe aplikuar nga Oenodev në France dhe të cituar nga (Rieger, 2000; Nel, 2001) ka rezultuar në verë përfitime thelbësore si:

• **Ristrukturim të efekteve shijuese / taninave**

-Nëpërmjet konsolidimit të trupit, buketit, zbutjes së efektit rrudhës të taninave. Efektet shijuese bëhen absolutisht më të pranueshme dhe harmonike.

• **Stabilizim të ngjyrës**

-Nëpërmjet një polimerizimi të hershëm e intensiv i cili rezulton në rezistencë të madhe ndaj oksidimit të pigmenteve.

• Integrim të aromave

- Nëpërmjet rritjes së aromave të frutave dhe përfshirjes guximshëm të aromave të drurit të lisit duke minimizuar aromat barishtore.

• Luftim të sulfureve dhe aromave reduktive

-Nëpërmjet ushqimit me sasi të përshtatura oksigjeni O_2 sipas nevojave individuale të verës dhe arritjes së ekulibrit optimal për të kapërcyer tendencën e verës në prodhimin e sulfureve.

• Rritje të potencialit të jetëgjatësisë

-Nëpërmjet trajtimit i cili ofron si dobi promovimin dhe përdorimin e verës së maturuar njëlloj sikur procesi të ishte realizuar në fuçi lisi duke eleminuar përdorimin e saj të parakohëshëm.

Avantazhi më i madh i këtij procesi nga mbështetësit e tij presupozohet të jetë në krijimin e strukturës së stabilizuar të verës. Kjo nëpërmjet trajtimit me doza të ulta të oksigjenit duke rritur shpejtësinë e polimerizimit të taninave dhe duke rezultuar në zbutje të nivelit

tanik e për rrjedhoje ulje të aromave barishtore dhe përftimin e shijeve të buta e delikate të verës.

Shtimi i oksigjenit do të nxisë reaksionet midis taninave dhe antocianeve dhe do të prodhojë molekula varg-gjata të njohura si pigmente polimerike. Këto polimere janë me një ngjyrim më të thellë dhe shumë më tepër rezistente ndaj degradimit, efekteve të ndryshimit të pH dhe zbardhjeve nga prania e dioksidit të sulfurit (SO_2). Kështu impakti i mikro oksigjenimit do të na rezultojë në një verë të kuqe me intensitet dhe stabilitet më të lartë ngjyrë gjatë gjithë kohës (Paul, 2002).

Zakonisht këto dy përfitime të mikro-oksigjenimit i kemi marrë nga vjetërimi i verës në bute lisi përgjatë një periudhe të zgjatur nga disa mujore në disavjeçare. Megjithatë vjetërimi në bute lisi me përfitimet e tij nga difuzimi i ngadaltë i oksigjenit në paretet e drurit të buteve të lisit duke na rezultuar në modifikime cilësore të strukturës dhe aromës së verës (Atanasova et al., 2002; Cheynier, 2002) mund të na sjellë gjithashtu disa disavantazhe që lidhen me një nivel të rritur përtej pranueshmërisë të aromave të drurit të lisit.

Këto ishin disa nga zbulimet që bënë të mendohej që të ndërhyej në mënyrë alternative me trajtime me doza të vogla oksigjeni në mënyrë të kontrolluar për të marrë të njëjtat përfitime, por duke mbajtur nën kontroll edhe aromën e drurit të lisit. Nga ana tjetër mikro oksigjenimi prezantohet edhe si një alternative zëvendësuese e maturimit në bute lisi për të ulur disavantazhet e kostove të buteve të lisit, rritjen e shpejtësisë së maturimit si dhe më shumë kontroll shkencor të procesit (Jones etal., 2004; Paul & Gore ,2006; Dykes & Kilmartin,2007).

Duke shtuar në tanke inoksi edhe zëvendësime të drurit të lisit si stave apo çipse të drurit të lisit ne mund të përfojmë praktikisht cilësi të përafërta me ato të maturimit në bute lisi por tashmë në tanke të mëdhenj inoksi dhe duke ju dhënë verëprodhuesve një alternative tërheqëse për përftimin e verërave cilësore në një kohë më të shkurtër dhe kosto më të ulët por me cilësi të ngjashme me ato të përftuara nga maturimi në butet e lisit (Zoecklein et al., 2002; Goode, 2005).

Një tjetër përfitim i studiuar i mikro-oksigjenimit është edhe përmirsimi i shijeve dhe aromave. Është reklamuar shpesh që mikro-oksigjenimi ul ndjeshëm aromat barishtore dhe të drurit në verë (Parish et al., 2000; Paul 2002; Blackburn 2004). Ky reklamim është ende jo shumë i qartë përderisa nuk ka identifikime të lidhura me aromat barishtore dhe kushtet oksiduese apo reduktuese të verës, por kjo mund të ketë lidhje me suksesin që ka mikro-oksigjenimi në zbutjen e taninave të ashpra jeshile.

Pretendimi se mikro-oksigjenimi është i aftë të ulë aromat e sulfideve të shoqëruara me aromat reduktive është më shumë llogjik dhe më i lehtë për tu kuptuar. Gjithsesi një argumentim i thjeshtë që lidhet me korigjimet që mund ti bëhen problemeve të

shkaktuara nga proceset reduktive duke nxitur oksidimet apo oksigjenimet nuk mund të pranohet pa kritika pasi shumë erëra të pakëndëshme të përbërjeve reduktive të squfurit janë shumë rezistente ndaj çdo trajtimi korigjues (Ribereau-Gayon et al.,2006b).

Ka edhe një sërë përfitimesh të tjera të mundëshme nga mikro-oksigjenimi që përmënden më rrallë.
Këto përfshijnë:

- Mikro – oksigjenimi mund të rrisë stabilitetin oksidativ afatgjatë, duke siguruar një mbrojtje të mëvonshme nga oksidime të dëmshme (Parish et al, 2000).
- Egziston ideja se përdorimi i mikro oksigjenimit mund të ulë kërkesën për përdorim të SO_2 në verëbërje (Robinson, 2006; Theron, 2007).
- Mikro-oksigjenimi prodhon verëra më komplekse se ato që prodhohen pa këtë proces në rezervuarët e inoksit (Bird, 2005).
- Mikro-oksigjenimi i përdorur para fillimit të fermentimit alkoolik mund të sigurojë oksigjen plotësues për metabolizmin e majave dhe uljen e rrezikut në ngadalësimin apo ndalimin e fermentimit (Paul, 2002; Zoecklein et al, 2003).
- Mikro-oksigjenimi mund të përdoret për të zgjatur kohën e maturimit të verës së bardhë në llumin e vet duke konkluduar në rritje të trupit dhe freskisë së saj.

2.1.1 Rreziqe të mundëshme nga mikro-oksigjenimi

Përvoja ka treguar se industria verëbërëse që përdor mikro-oksigjenimin ka identifikuar rreziqe të rëndësishme që shoqërojnë këtë proces nëse nuk tregohet vëmendja e duhur në modelimin skematik dhe monitorimin e procesit. Si rreziqe më të rëndësishme të identifikuara janë:

1 . Përftimi i shijeve të thata

2 . Precipitimet fenolike që shoqërohen me humbje të ngjyrës

3 . Zhvillimi i aldehideve / përftimi i shijeve dhe aromave oksidative

4 . Rritja e aciditetit të paqëndrueshëm (AV)

5 . Ndotja mikrobike

Përmbledhur nga (Paul, 2002; Blackbourn, 2004)

Shqetësimi thelbësor dhe më i rëndësishëm është mbi-trajtimi duke rezultuar në polimerizim të tepruar, thatësi tanike, humbje të ngjyrës, ulje të freskisë, dhe zhvillim të aldehideve dhe aromave oksidative. Ky është një rrezik i rëndësishëm, sepse nuk ka një kufi limit qartësisht të përcaktuar të kalimit nga trajtimi i plotë në mbi-trajtimin. Kjo tregon se trajtimi me mikro–oksigjenim kërkon përvojë, vëmendje të konsiderueshme dhe

monitorim të kujdesshëm. Ekziston edhe mundësia që oksigjenimi mund të nxisë rritjen e mikroorganizmave aerobe.

Bakteret e acidit acetik dhe *brettanomyces* janë organizmat më të rëndësishme aerobike në verëbërje që mund të kenë ndikime negative (Paul, 2002; du Toit et al, 2006a). Bakteret e *acidit acetik* mund të shkaktojnë rritjen e aciditetit të paqëndrueshm (AV), si dhe një ndotje të plotë të verës, kurse ndotja nga *brettanomyces* shoqërohet me rritjen e prodhimit të erërave të pakendëshme nga fenolet volatile (Ribéreau - Gayon et al., 2006b).

Ka edhe një numër disavantazhesh të tjera të mundshme të mikro-oksigjenimit të përmendura në literatura të ndryshme por që ende nuk janë të konfirmuara si psh pyetje që ende nuk kanë marrë përgjigje si:

- Ndikimi i mikro-oksigjenimit në kapacitetin anti – okidant të verës (dhe rrjedhojë në përfitimet shëndetësore të verës së kuqe) (de Beer et al., 2008);
- Potenciali i vjetërimit në kohë të gjatë të verës së trajtuar;
- Nëse kemi apo jo rritje të prodhimit të polimereve sulfide gjatë mikro-oksigjenimit; dhe
- Efektet e mikro-oksigjenimit në komponimet e tjera të rëndësishme aromatike të tilla si pirazinat (Dempsey 2001).

2.1.2 Strategjia e studimit

Objektivi është të identifikohen dhe të rishqyrtohen vlerësimet shkencore të mikro-oksigjenimit. Referencat e përdorura dhe strategjia e studimit përmbledh provat relevante të cilat pasqyrohen në tabelën 2.1

Kriteret të rëndësishme të vlerësimit për studimet e bëra në lidhje me teknikës së mikro-oksigjenimit jepen në tabelën 2.2.

Tabela 2.1 *.Referencat e përdorura dhe strategjia e studimit*

- *Objektivat studimore.*
- *Projektimi i testeve.*
- *Modelimi i procesit.*
- *Varieteti i përdorur.*
- *Analiza e parametrave të marrë në konsideratë për modelimin.*
- *Ngritja e sistemit eksperimental.*
- *Monitorimi me ane të analizave fiziko-kimike.*
- *Aplikimi në mënyrë industriale.*
- *Monitorimi i bazuar në transferimin në masë të oksigjenit.*

- *Kontrolli krahasues.*
- *Natyra e trajtimeve të kontrollit.*
- *Koha e Mikro-oksigjenimit.*
- *Pajisjet dhe dozat e nevojshme për mikro-oksigjenim.*
- *Dozimet e administruara të oksigjenit.*
- *Koha e trajtimit me mikro-oksigjenim.*
- *Vlerësimi i parametrave përfundimtarë.*
- *Krahasime të bëra për trajtimin tradicional të verës me atë të mikro-oksigjenuar.*

Tabela 2.2 *Stategjia kërkimor-shkencore në identifikimin e studimeve të mikro-osigjenimit*

Kërkimi i të dhënave bazë	**Termat e kërkuar**
Food Science and Technology Abstracts (FSTA) Chemical Abstracts Science Direct Ebsco Host Ingenta Connect Wiley Interscience Springer Link SAWIS library database American Journal of Enology & Viticulture archive Other Food and Agriculture Websites Google Scholar Google Elsevier	Verë Mikro-oksigjenim Makro-oksigjenim Oksigjenim Koeficient transferimi Difuzim i oksigjenit Oksidim Oksigjen Fenolik Tanina Polifenole Antociane Strukturim ngjyre Transferim në masë

2.2 STUDIME TË FUNDIT

Një element shumë i rëndësishëm i përdorur gjatë studimit lidhet me eksperienca të realizuar deri në ditët e sotme (Tabela 2.3) përsa i përket aplikimeve nga autorë të ndryshëm në vite në realizimin dhe aplikimin e dozave të ndryshme të oksigjenit në stade të ndryshme të verës për t'i dhënë asaj përfitimet e duhura strukturuese. Këto përvoja (Tabela 2.3) na shërbyen si referuese në objektivin tonë te modelit eksperimental e më pas industrial për të realizuar një proces të identifikimit të dozave të duhura të oksigjenit të nevojshëm që duhet transferuar në verë duke marrë në konsideratë koefiçientët e transferimit të masës, hidrodinamikën dhe kushtet e tjera enologjike të lëngut me qëllimin final për të arritur objektivin e strukturimit të duhur të verës dhe mos lejimin e efekteve anësore që në momentin e përcaktimit matematik të dozimit të oksigjenit bazuar në një investigim periodik sensorial dhe duke limituar në minimum kostot analitike të analizave të shpeshta fiziko kimike.

Tabela 2.3 *Përvoja e autorëve të ndryshëm në vitet e fundit*

Autorët	***Lloji i rrushit***	***Objektiva të trajtimit me mikro-oksigjenim***	***Koha e aplikimit***	***Doza dhe periudha e aplikimit të procesit***
McCord 2003	Cabernet Sauvignon	Efektet e mikro-oksigjenimit dhe produkteve të çipsave të thekur me dhe pa mikro-oksigjenim në vjetërimin e verës Cabernet Sauvignon dhe vlerësimi i metodave të ndryshme analitike per të siguruar një mjet efektiv dhe të përdorshem për të monitoruar pjekurinë e verës përgjatë mikro-oksigjenimit	Pas fermentimit malolaktik	Vjetërim në tank: Mikro-oksigjenim: -1muaj:10ml/litër/muaj -4muaj:5ml/litër/muaj
Du Toit et al.,2006	a.Cabernet Sauvignon b.Përzierje e kuqe c.Pinot d.Shiraz	Ndikimi i mikro-oksigjenimit në ngjyrë dhe përbërjet fenolike të verës së kuqe	a. dhe b. direkt pas fermentimit malolaktik c. dhe d. 7 muaj pas fermentimit malolaktik	a: Mikro-oksigjenim: 0/1.5 dhe 3mg/litër/muaj me stava lisi b: Mikro-oksigjenim: 0 dhe 4 mg/litër/muaj me stavë lisi c: Mikro-oksigjenim 0/1.5 dhe 3mg/litër/muaj me stavë lisi +vjetërim në fuçi lisi d: Mikro-oksigjenim 0 dhe 3mg/litër/muaj me stavë lisi

Ortega-Heras et al.,2008	Tinta de Toro Mencia	Efektet e Mikro-oksigjenimit në komponimet volatile të verërave të varietetit të njëjte përgjatë vjeljeve të njëpasnjëshme	Para fermentimit malolaktik	Vjetërim në fuçi lisi për 12 muaj të dyja Mencia (Vjelja e pare dhe e dyte) -10 ditë 60ml/litër/muaj -10 ditë 30ml/litër/muaj Tinta de Toro (vjelja e parë dhe e dytë) -10 ditë 50ml/litër/muaj -10 ditë 20-30ml/l/muaj
Del Carmen Llaudy et al.,2006	Cabernet Sauvignon	Efekti i mikro-oksigjenimit në komponimet fenoloke, aftësinë rrudhëse dhe në ngjyrën e verës së kuqe	Para vjetërimit në lis	Mikro-oksigjenim për 3 muaj me: 3mg/litër/muaj +8 muaj vjetërim në fuçi lisi
Atasanova et al.,2002	Cabernet Sauvignon 60% + Tanat 40%	Influenca e mikro-oksigjenimit në komponimet fenolike të verës së kuqe	Pas fermentimit alkolik	Mikro-oksigjenim me 5ml/litër/muaj për 7 muaj
Hernandez-Orte et al.,2009	Tempranillo Cabernet Sauvignon	Ndikimi i faktorëve si fermentimi malolaktik në enë apo procesi i mikro-oksigjenimit përpara maturimit në fuçi lisi në koponimet volatile dhe ndjesore në verë	Pas fermentimit malolaktik	Mikro-oksigjenim për 15 ditë me 60ml/litër/muaj dhe më pas 8 muaj vjetërim në fuçi lisi
Gonzalez-del-Pozo et al.,2010	Cabernet Sauvignon	Ndikimi afatshkurtër dhe afatgjatë i mikro-oksigjenimit në karakteristikat e ngjyrave dhe përbërjet e antocianeve në verë	Para dhe pas fermentimit alkolik	Para fermentimit malolaktik:15mg/litër/muaj për 3 jave; 90mg/litër/muaj për 17 ditë; Vjetërimi më pas për 12 muaj në fuçi lisi Pas fermentimit malolaktik: 6mg/litër/muaj për tre muaj 2 mg/litër/muaj për 3 muaj; Vjetërimi më pas për 8 muaj në fuçi lisi
Cano-Lopez et al.,2007	Monastrell	Efektet e aplikimit të mikro-oksigjenimit dhe maturimit në fuçi lisi ose shishe në fenolet dhe ngjyrën e verës Monastrell.	Pas fermentimit alkolik (para dhe pas fermentimit malolaktik)	1. Dozë e ulët mikro-oksigjenimi: Para fermentimit malolaktik: 5ml/litër/muaj+pas fermentimit malolaktik me: 3ml/litër/muaj. 2. Dozë e lartë mikro-oksigjenimi: Para fermentimit malolaktik me 10ml/litër/muaj dhe pas fermentimit malolaktik me 5ml/litër/muaj. Pas trajtimit me mikro-oksigjenim për të

				Dy rastet 1 muaj realizohet vjetërim në shishe apo fuçi lisi për 6 muaj.
De Beer et al.,2008	Pinot	Efekti i oksigjenimit në komponimet fenolike, kapacitetin e përgjithshem antioksidant, ngjyrën dhe cilësitë sensoriale gjatë vjetërimit të verës Pinot	Pas fermentimit alkolik. Jo gjatë fermentimit malolaktik	1. Dozë e ulët mikro-oksigjenimi: 2.5mg/litër/muaj për 2/4/6 muaj në doza të ndara. 2. Dozë e lartë mikro-oksigjenimi: 5mg/litër/muaj për 2/4/6 muaj në doza diskrete
Tao et al.,2007	Merlot	Ndryshimet në gamën e polifenoleve të matura dhe regjistruara ku paraqitet se përqëndrimi i SO_2 ka shenjuar ndikim në zhvillimin e verës	Gjatë ruajtjes	1.Mikro-oksigjenim1:10ml/litër/muaj për 16 jave dhe jo SO_2 2.Mikro-oksigjenim2:10ml/litër/muaj për 16 javë +50mg/l/SO_2 3.Mikro-oksigjenim3:10ml/litër/muaj për 16 javë +100mg/SO_2 4.Mikro-oksigjenim4:10ml/litër/muaj për 16 javë +200mg/l/SO_2
Rayne et al.,2011	Merlot Cabernet Sauvignon	Hetimi nëse gjatë trajtimit të shkurtër me mikro-oksigjenim menjëhere pas fermentimit alkolik e para fermentimit malolaktik dhe vjetërimi në fuçi lisi do të na rezultoje komplet në hapsirën UV-Visibël bazuar në përshkrimin optik dhe të përbërjes	Para fermentimit malolaktik	1.Mikro-oksigjenim Merlot: 16.1ml/litër/muaj për 15 ditë dhe 24-34ml/litër/muaj për 15 ditë. Më pas vjetërim në fuçi lisi për 5-6 muaj 2. Mikro-oksigjenim Cabernet Sauvignon: 13.8ml/litër/muaj për 14 ditë dhe 2-44ml/liter/muaj per 14 ditë. Më pas vjetërim në fuçi lisi për 5-6 muaj.
Sanchez-Iglezias et al.,2009	Tempranillo	Ndryshimi në përbërjet fenolike, veçanërisht në antociane dhe ngjyrë, rrudhje dhe tanina gjatë mikro-oksigjenimit para futjes në fuçi lisi; gjithashtu ndryshimi gjatë vjetërimit të varur nga lloji i fuçisë së lisit (4 tipe të ndryshme lisi të fuçive)	Para fermentimit malolaktik	1.Vëzhgim: Jo mikro-oksigjenim + vjetërim në fuçi lisi (4 lloje lisi) për 12 muaj. 2.Mikro-oksigjenim: Vjelja e parë: 36ml/litër/muaj për 20 ditë Mikro-oksigjenim: Vjelja e dytë: 41ml/litër/muaj për 20 ditë + vjetërim në të dy rastet për 12 muaj në fuçi lisi (4 lloje lisi)
Castellari et al.,2000	Sangiovese	Ndikimi i niveleve të kontrolluara të mikro-oksigjenimit tek vera e kuqe në ngjyrë dhe përbërje gjatë ruajtjes, duke theksuar efektet e saj mbi nivelin fenoleve të vetme bioaktive.	Gjate maturimit	1. Jo oksigjenim 2.Mikro-oksigjenim me 8mg/liter/muaj çdo dy muaj (60 ditë) 3.Mikro-oksigjenim me 10 ml/minutë çdo muaj (30ditë)

Nevares et al.,2009	Tinto del Pais	Ndryshimi i përmbajtjes së oksigjenit të tretur në verën e kuqe gjatë vjetërimit alternativ të përshpejtuar	Gjatë vjetërimit	Mikro-oksigjenim me 0.1-0.5 ml/litër/muaj+çipsa lisi pak të thekura, mesatarisht të thekura, shumë të thekura për një periudhë vjetërimi 9 muaj në tank inoksi.
Arfelli et al., 2011	Sangioves e	Ndikimi i çipseve të lisit, mbetjeve të majave dhe mikro-oksigjenimit në komponimet aromantike dhe profiling shqisor të verës, ndryshime i kontributit të kësaj teknike në vjetërimin e verës dhe në ruajtjen në shishe të saj	Pas fermentimit malolaktik.	Vjetërim për 90 ditë 1.Mikro-oksigjenim 3ml/litër/muaj + cipse lisi 2.Mikro-oksigjenim 9ml/litër/muaj + çipse lisi+mbetje majaje. Ruajtja në shishe 5 muaj.
Celudo-Bastante et al.,2011	Merlot	Efektet e mikro-oksigjenimit në trajtimet me çipse lisi para fermentimit malolaktik dhe më vonë në parametrat e ngjyrës, fenoleve, përberjeve të avullueshme dhe karakteristikave ndjesore të verës.	Para fermentimit malolaktik	1.Kontroll pa mikro-oksigjenim 2.Mikro-oksigjenim: 30 ml/litër /muaj për 20 ditë + trajtimi me çipse lisi për 25 ditë.
Cano-Lopez et al.,2006	Monastrel l	Efekti i mikro-oksigjenimit në profiling e antocianeve dhe karakteristikave të ngjyrës së verës Monastrell	Pas fermentimit alkolik (para dhe pas fermentimit malolakti)	1. Dozë e ulët e mikro-oksigjenimit: 5ml/liter/muaj për 2 ditë para fermentimit malolaktik +3ml/litër/muaj për 1 muaj pas fermentimit malolaktik+1.5ml/litër/muaj për 2 jave (1muaj me vonë) 2.Dozë e lartë mikro-oksigjenimi: 10ml/litër/muaj për 20 dite+5ml/litër/muaj për 1 muaj+ 2.5 ml/litër/muaj për 2 javë (1 muaj më vonë)
Rivero-Perez et al.,2008	Tinta de Toro Mencia Tempranil lo Tinta del Pais	Efektet e mikro-oksigjenimit në profilin antioksidant të verës spanjolle të një varieteti në vjetërime të ndryshme	Para fermentimit malolaktik	Mikro-oksigjenim:35-47 ml/litër/muaj Të gjitha vjetërim në fuçi lisi për 4-24 muaj

2.2.1 Vlerësimi i studimeve

"Kërkimet shkencore në mënyrë rigoroze në këtë fushë janë shumë të vështira për një sërë arsyesh si më poshtë" (Du Toit *et al.*, 2006a; Sampaio *et al.*, 2007):

- *Kërkohet staf i kualifikuar.*
- *Kërkimet nuk mund të bëhen në reaktorë të vegjël. Trajtimet e mikro-oksigjenimit kërkojnë tanke të mëdhenj dhe vëllime të mëdha vere të cilat e bëjnë këtë trajtim të kushtueshëm.*
- *Kërkimet nuk duhet të bëhen në verë komerciale sepse në këtë mënyrë nuk do të kemi kontroll të plotë të eksperimentit.*
- *Mikro-oksigjenimi kërkon teste laboratorike të komplikuara dhe të kushtueshme.*
- *Testet e degustimit të verës janë gjithashtu të vështirë dhe duhet të bëhen në mënyrë rigoroze*

Një aspekt i rëndësishëm i dizenjimit të provës është edhe domosdoshmëria e një grupi të rëndësishëm kontrolli, të përshtatshëm për të bërë më pas krahasimin e provave. Përfitimet e mikro-oksigjenimit vihen re gjatë krahasimeve të të dhënave statistikore të bëra si tek vera e trajtuar dhe ajo e pa trajtuar. Edhe pse këto krahasime tregojnë se kemi një efekt pozitiv tek vera e mikro-oksigjenuar, nuk ka ende prova shumë të forta se kjo metodë është më efektive se maturimi në fuçi përveç eprësisë ekonomike të provuar tashmë.

Një vështirësi tjetër në krahasimin e mikro-oksigjenimit është se ky trajtim nuk ka parametra të standartizuar. Kohëzgjatja, dozat e përdorura dhe administrimi janë shpesh herë të ndryshme. Gjithashtu dhe shumëllojshmëria e varieteteve të përdorura në prova, bën që të kemi nje larmi komponimesh fenolike të cilat e bëjnë më të vështirë rezultatin përfundimtar.

2.3 TENDENCA E SË ARDHMES

Sa vjen e më shumë po kuptohet që vera dhe oksigjeni janë udhëtarë të pandarë në rrugëtimin e tyre. Përpjekjet që po bëhen në ditët e sotme konsistojnë në ruajtjen e ekuilibrave të nevojshëm për të kontrolluar sasitë e oksigjenit që janë apo bëhen prezente në verë dhe teknika e mikro oksigjenimit shikohet si një alternativë shumë e mirë në kontrollin e pranisë së oksigjenit në verë.

Nga ana tjetër avantazhet e kësaj teknike po marrin një zhvillim të madh në verëbërjen moderne pasi në të njëjtën kohë ofron mundësinë e aplikimit të sasive të nevojshme dhe të kontrollueshme të oksigjenit për të realizuar shndërrimet e domosdoshme të

polifenoleve dhe krijimin e një vere të stabilizuar e jetëgjatë dhe njëkohësisht të ekonomizuar.

Aplikimi i procesit të mikro-oksigjenimit ofron mundësinë e përftimit të verërave të mirë strukturuara për një kohë më të shkurtër si dhe ka një qasje më të mirë kundrejt shijeve të sotme të verëpirësve.

Në të njëjtën kohë ky proces po ofron përparësitë e shtimit të oksigjenit në mënyrë të kontrolluar dhe të përcaktuar paraprakisht në varësi të profilit të rrushit dhe mushtit që do të përpunohet për verë duke minimizuar shpenzimet dhe kohën e harxhuar për analiza shumë të shpeshta biokimike. Përvoja e krijuar tashmë na jep mundësinë e një modelimi dhe kalkulimi të thjeshtë matematik të transferimit të oksigjenit në lëng dhe përfshirjes së tij në shndërimet biokimike që i ndodhin verës gjatë maturimit të saj.

KAPITULLI III

3. MATERIALI DHE METODA

Materialet: Rrush kualitativ i llojit Cabernet Sauvignon me origjinë nga zona me mikroklime të përshtatshme në Luginën e Lumit Shkumbin midis Pogradecit dhe Librazhdit. Permbajtja e sheqerit 23^0 Brix dhe aciditeti total 7.65 g/l.

Tank inoksi 300 liter, Tank inoksi 2500 litër, mikro-oksigjenator i markës AEB i llojit Microsafe O_2, Difuzer 1 qeramike me diameter 17 mm dhe porozitet mesatar prej 0.37 (µm), Difuzer 2 qeramike me diametër 38 mm dhe porozitet mesatar prej 0.4 (µ). Laborator për analizimin e alkolit; SO_2; pH; temperaturës, spektrofotometër UV-VIS me interval të gjatësisë së valës në matje midis 190-900 nm me qëllim identifikimin e polifenoleve.

Figura 3.1 *Aparati AEB i kontrollit të mikro-oksigjenimit* ***Figura 3.2*** *Bombola me oksigjen*

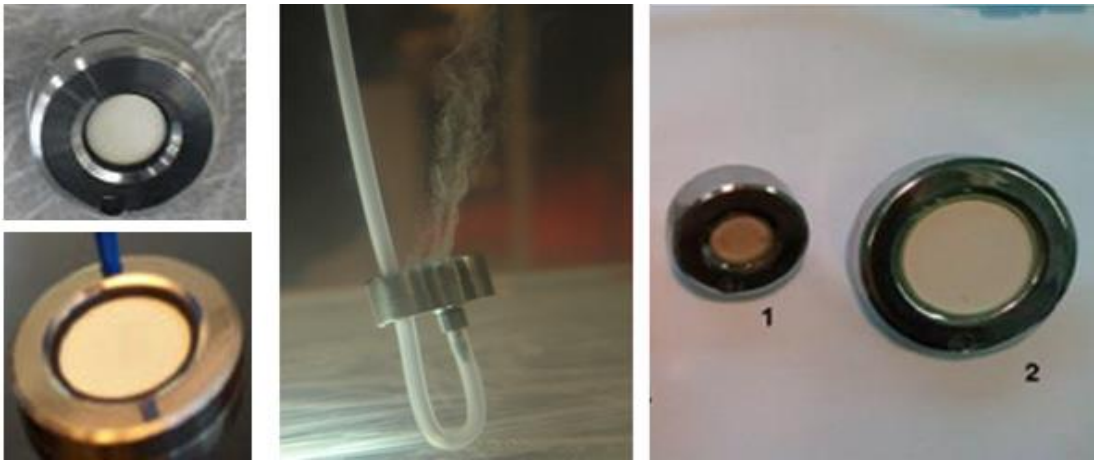


Figura 3.3 *Difuzerët porozë qeramikë të përdorur*

Figura 3.4 *Rrushi i varietetit Cabernet Sauvignon të përdorur*

3.1 PREZANTIMI I LLOJIT TË VARIETETEVE TË PËRDORURA PËR TRAJTIM

Në të dyja rastet, edhe në vitin e parë me aplikimin në kushte dhe tank eksperimental, edhe në vitin e dytë me aplikim të procesit të mikro-oksigjenimit në kushte dhe tank industrial u përdor rrush i varietetit Cabernet Sauvignon. Siç kemi përmendur më sipër rrushi i varietetit Cabernet Sauvinjon u grumbullua në luginën e Lumit Shkumbin si zonë me një mikroklimë të konsoliduar për rritjen e rrushit midis Krahinës së Mokrës Pogradec dhe Librazhdit. Enzimat, majatë dhe ushqyesi i përdorur janë të markës së njohur LALLEMAND.

3.2 PËRSHKRIMI I VERËBËRJES TRADICIONALE DHE BAZAT APLIKATIVE TË MIKRO-OKSIGJENIMIT

Verëbërja tradicionale konsiston në aplikimin e teknikave vinifikuese të zbatuara në vite të shoqëruara këto edhe me përdorimin e pajisjeve dhe teknologjive të përparuara së bashku me një mbështetje infrastrukturore moderne.

Lëngu i rrushit përbëhet nga 79% ujë dhe 20% karbohidrate, 1% acide organike dhe shumë gjurmë të acideve organike, fenoleve, mineraleve, vitaminave dhe komponimet e azotuara. Sheqernat, acidet organike dhe fenolet i japin lëngut aromën e tij, ndërsa vitaminat, mineralet dhe komponimet e azotuara janë në shumicën e rrasteve për rritjen e

majave dhe fermentimin. Vera ka një përbërje të ngjashme por i ka shumë më të ulëta sheqernat (nuk ka në verërat e thata), 8-13% alkool dhe një gamë më të madhe të komponentëve të vegjël.

Prodhimi i verës tradicionale në Kantinën ku po aplikojmë procesin e mikro-oksigjenimit konsiston në pesë hapa themelorë.

Hapi 1 – Vjelja

Kjo është faza më e rëndësishme e procesit. Rrushi vilet kur sheqeri, acidet, fenolet dhe komponimet aromatike janë balancuar për stilin e verës të dëshiruar. Përgjithsisht tentohet për rrushra me përqindje të larta të sheqerit dhe pjekurisë me qëllim përftimin e verërave me profil të lartë trupi,arome dhe ngjyre.

Hapi 2 – Shtypja

Kokrrat ndahen nga frenjtë dhe me kujdes shtypen për të çarë lëkurën. Dioksidi i squfurit SO_2 shtohet në rrush gjatë këtij procesi për të parandaluar oksidimin dhe për të inhibuar aktivitetin mikrobial. Gjithashtu shtohen dhe enzimat për të prishur muret qelizore dhe të ndihmojë në lëshimin e lëngut si dhe në kthjellim më të shpejtë të saj duke larguar proteinat dhe pektinat e pranishme.

Hapi 3 – Fermentimi

Në lëng inokulohet maja dhe ushqyes të azotuar për to. Majaja realizon fermentimin e sheqerit nëpërmjet reaksioneve të fermentimit:

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow CH_3CH_2OH + CO_2$

Ky reaksion ndodh nëpërmjet shumë hapave biokimikë të ndërmjetëm.

Hapi 4 – Presimi

Procesi i ekstraktimit të lëngut varet nga destinacioni i verës, por gjithmonë përfshin presimin e kokrrave. Pas presimit lëngu i fermentuar lihet të qëndrojë për disa orë në vaskë për t'u ndarë nga trupat e ngurtë.

Hapi i 5 - Maturimi

Lëngu i fermentuar i verës futet në tanket e inoksit dhe lihet të maturohet në një periudhë kohore relativisht të gjatë, afërsisht 2-vjet deri në përfundim të strukturimit të saj për ta bere të gatëshme të futet në shishe. Gjatë kësaj kohe ruajtjeje në temperaturë midis 12-16^0C ajo tërhiqet disa herë për t'u ndarë nga llumrat e dekantuara.

Hapi 6 – Qartësimi, Stabilizimi dhe futja në shishe.

Trupat e ngurtë të pa dëshiruar, kripërat dhe mikroorganizmat hiqen përmes një sërë procesesh fizike dhe kimike që lidhen ngushtë me trajtime për kthjellimin, filtrimin, largimin e lëndëve të tepërta proteinike dhe të azotuara, largimin e tartrateve etj. Pas këtyre proceseve ajo është e gatëshme për t'u futur në shishe për vjetërime të mëtejshme, në pritje për t'u tregëtuar.

Laboratori është i përfshirë në të gjithë procesin dhe veçanërisht në vjelje, fermentim, maturim dhe hapat e qartësim-stabilizimit.

Përbërja e rrushit në raport me destinacionin

Përbërja e rrushit ka një rëndësi të madhe në përcaktimin e verës që do të prodhohet. Shumë komponentë barten nga lëngu i rrushit tek vera dhe shumë komponime të tjera i nënshtrohen reaksioneve të ndryshme për të formuar komponimet dalluese të verës. Në të kaluarën janë bërë edhe trajtime kimike për përmirsimin e cilësisë së verërave por jo me në kohët e sotme. Në këtë klimë të re përdorimi i rrushrave me cilësi të lartë është thelbësor për prodhimin e verërave me cilësi të lartë dhe përbërja e rrushit është më e rëndësishme se kurrë.

Në përgjithësi rrushi përbëhet nga lëng i qartë 80%, lëkurat 8%, fara 4.5%, tul 4.5% dhe frenj 3%. Lëkura, fara, pulpa dhe frenjtë njihen si bërsi.

Në tabelën 3.1 kemi të përmbledhur komponentet e rrushit që transferohen në verë. Megjithatë është e rëndësishme të kuptohet se sasia e një komponenti të caktuar nuk është e lidhur direkt me rëndësinë e tij në verëbërje. Për shembull vitaminat (të cilat janë në përqëndrime kaq shumë të vogla saqë nuk shfaqen në tabelë) janë shumë të rëndësishme për rritjen e majave dhe si rrjedhojë edhe për fermentimin. Më poshtë kemi një përmbledhje më të detajuar të përbërësve të rëndësishëm të rrushit që transferonen në musht e në verë.

Karbohidratet

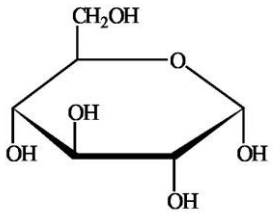
Karbohidratet janë molekula me formulë të përgjithshme $Cx(H_2O)x$ dhe sheqernat janë një nëngrup i karbohidrateve. Ato përmbajnë deri në 10 'monosaharide'-(karbohidrate që nuk mund të ndahen në dy karbohidrate të tjera). Zakonisht këto nuk përbëhen nga më shumë se shtatë karbone. Sheqernat kanë shije të ëmbël, shkrihen në ujë dhe janë burim i mirë energjie. Karbohidratet me të larta përgjithësisht kanë funksione strukturore.

Sheqeret më të rëndësishëm në lëngun e rrushit janë dy gjashtë karbonëshit: glukozë dhe fruktozë. Këto janë sheqerët që e bëjnë rrushin të ëmbël dhe fermentohen në alkool nga majatë. Përveç këtyre ka sasi të vogla të pentozës (sheqer me pesë karbone) dhe pektinës

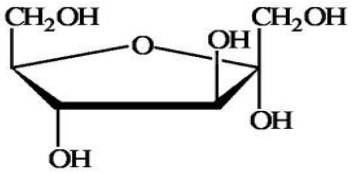
(polimer i acidit galakturonik) që gjënden në rrush. Pektina nuk ka ndonjë rëndësi të madhe për vetë lëngun, por nëse ato nuk precipitojnë mund të krijojnë mjegullim të verës.

Tabela 3.1 *Përbërjet e lëngut të rrushit dhe verës*

	Mushti	Verërat e thata
Ujë	79	85
Karbohidrate (totale)	21	0.2
Fruktozë	11	0.07
Glukozë	10	0.06
Pektine	0.06	0.2 (si acid galakturonik)
Pentozë	0.1	0.1
Alkoolet		
Etanol	Gjurmë	12.5(v/v)
Glicerol	0	0.6-1.0
Alkoole më të larta	0	0.02-0.04
Metanol	0	0.01
Aldehide	Gjurmë	0.01
Acidet organike	0.8	0.7
Acetik	0.01	0.03-0.07
Amino acidet (totale)	0.04	0.1-0.25
Citrik	0.02	0.02
Laktik	0	0.03-0.5
Malik	0.1-0.8	0.0-0.6
Suksinik	0	0.1
Sulfuror	0	0.02
Tartrik	0.6-1.2	0.5-1.0
Fenolet		100-2500 mg/L
Të thjeshtë		6-150 mg/L
Tanina të hidrolizueshme		Gjurmë (të kuqet dhe shardonay)
Tanina të kondesuara		50-800 mg/L
Antociane		0-1000 mg/L
Përbërjet e azotuara	0.12	0.03
Amino	0.07	0.1
Ammonium	0.006	0.03
Proteina	0.005	0.01
Sheqerna	0.015	0,01
Mineralet	0.4	0.3
Kalcium	0.015	0.004-0.01
Klor	0.01	0.005-0.02
Magnez	0.015	0.004-0.012
Fosfat	0.03	0.0025-0.085
Kalium	0.2	0.06-0.12
Natrium	Gjurmë	0.004
Sulfat	0.02	0.007-0.03



Glukoza



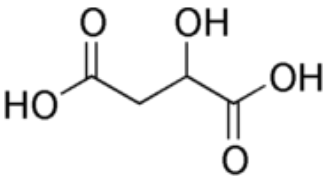
Fruktoza

Figura 3.5 *Sheqerna të rrushit*

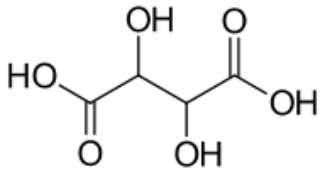
Acidet organike

Acidet organike kryesore që ndodhen në rrush jane tre: tartrik, malik dhe citric. Nga këta acidi tartrik është i rrallë në fruta ndërsa dy të tjerët gjenden gjerësisht. Një acid i katërt është acidi suksinik që formohet nga metabolizmi i majave dhe është shumë i gjendur në verë por jo në rrush.

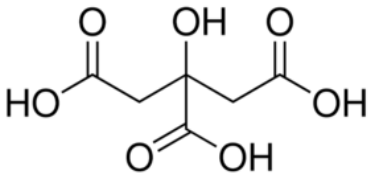
Acidet i japin lëngut aciditetin dhe veprojnë si një tampon për të ruajtur vlerat e pH në 3.2-3.8. Ata gjithashtu japin kontribut të rëndësishëm në balancimin e shijes së mushtit dhe të verës duke ofruar një aciditet të fortë.



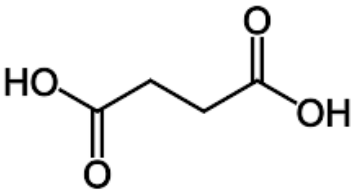
Acidi malik



Acidi tartrik



Acidi citric



Acidi sukcinik

Figura 3.6 *Acide organike të rrushit*

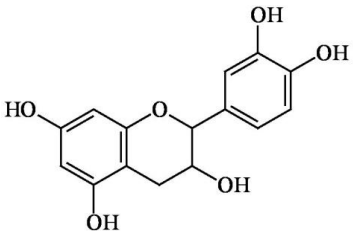
Fenolet

Termi fenole i'u referohet një grupi të madh komponimesh që përmbajnë të paktën një grup fenol (p.sh. përmban një unazë benzeni të hidroksiluar). Këto komponime kontribuojnë në astrigjensine/hidhësi apo rrudhje të rrushit dhe verës dhe janë përgjegjës për shumicën e ngjyrave. Janë gjashtë klasa kryesore fenolesh që gjenden në rrush: katekinat, procianidinat, antocianet, flavonet, hidroksibenzoatet dhe hidroksicinamatet. Dallimi midis verës të kuqe dhe verës të bardhë është për shkak të llojeve të ndryshme të fenoleve në të dy lëngjet.

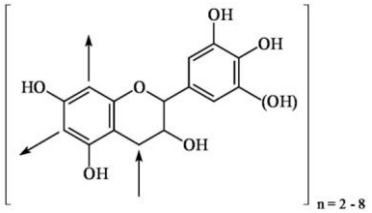
Fenolet e thjeshta, hidroksicinamatet dhe hidroksibenzoatet ndodhen në trupin e kokrrës kështu që ndodhen si në verën e kuqe ashtu edhe në të bardhen. Fenolet e tjera më komplekse të njohura në grup si flavonoidet ndodhen në lëkurë, farëra dhe frenja kështu që kryesisht gjënden në verën e kuqe.

Flavanolet(Flavan 3-olet) janë përgjegjëset për stabilizimin e ngjyrës dhe ndjeshmërisë organoleptike të perceptimit të shijes se hidhësi/rrudhjes(astrigjensise) në verë.

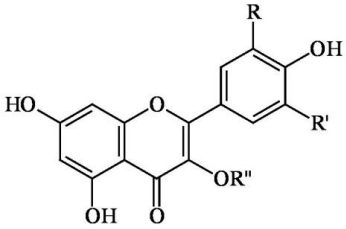
Procianidinat gjithashtu janë të njohura si tanina jo të hidrolizueshme dhe kjo është ajo që i jep verës pjesën më të madhe të efektit rrudhës të saj. Një grup i mëtejshëm taninash, ato të hidrolizueshme, janë gjetur në verëra që kanë qëndruar për një kohë të gjatë në fuçi lisi. Këto tanina gjithashtu janë rrudhëse dhe janë estere komplekse të glukozës dhe acidit galik. Antocianet janë burimi më i zakonshëm i ngjyrës jo vetëm në rrush por në të gjitha bimët me lule. Ngjyra e tyre varet nga numri i grupeve hidroksil në molekulë dhe mund të shkojë nga portokalli në të kuqë në vjollcë.



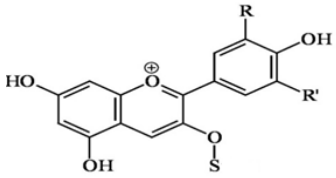
Katekina



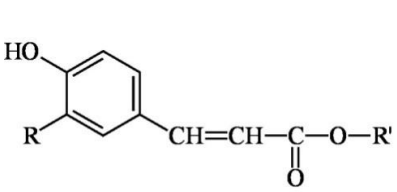
Polimer procianidine



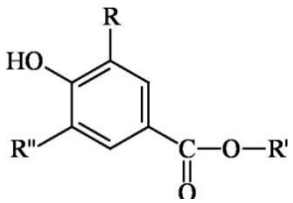
Flavonol



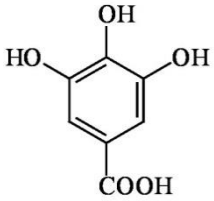
Antocianinë



Hidroksicianamate



Hidroksibenzoat



Acid galik

Figura 3.7 *Paraqitja e disa përbërjeve fenolike*

Komponimet aromatike

Aromat bazë të një vere formohen nga balancimi i sheqernave, acideve, fenoleve dhe etanolit por karakteri verës i jepet nga komponentët aromantike volatile. Mbi 1000 komponentë volatilë janë identifikuar në verëra nga e gjithë bota, të gjithë në sasi të vogla, pothuajse në nivel gjurmë. Volatilet më të rëndësishëm në rrush janë monoterpenet, të përfshira edhe në varietetet aromantike si Riesling në përqëndrime jo më të mëdhaja se 4 mg/kg. Ato japin gamën më të madhe të aromave duke filluar nga lule/shije frute në rrëshinor/ efekte tretëse. Shembuj të monoterpeneve më të rëndësishme jepen në tabelën 3.2. Monoterpenet ekzistojnë në të dy format, të lirë në formë volatile dhe të lidhur si glukozidazë. Glukozidaza nuk është volatile dhe kështu nuk kontribuon në aroma. Ato hidrolizohen ngadalë në mjedisin acid të verës dhe ndikojnë në aromë ndërkohë që vera vjetërohet.

Terpenet nuk janë kontribuesit e vetëm në aromat e rrushit. Për shembull aroma e mirënjohur "sauvignon" e Cabernet Sauvignon dhe Sauvignon Blanc vjen për shkak të metoksipirozidazës dhe aroma "foxy" e rrushit autokton të Amerikës së Veriut është si rezultat i ester metil antranilatit.

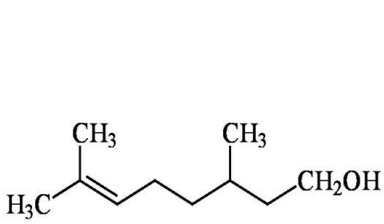
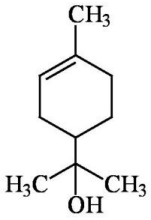
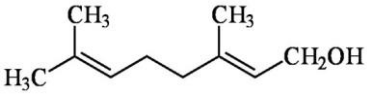
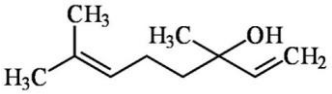
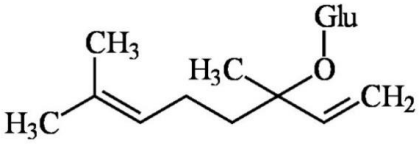
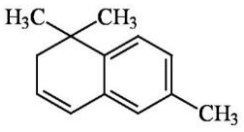
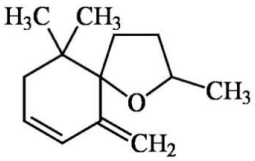
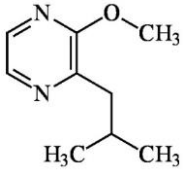
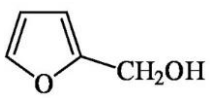
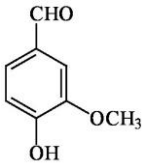
Majatë gjithashtu kontribuojnë në aromat volatile në dy mënyra,- nga metabolizmi i tyre dhe nga modifikimi i komponentëve në lëngun e rrushit. Fenolet volatile sic janë vinil fenolet prodhohen gjithashtu nga dekarboksilimi i hidrocianamateve.

Kontribues të tjerë në aromat e verërave janë esteret të tilla si etil acetate dhe hekzil acetate (të formuara nga bashkëveprimi midis alkooleve dhe acidit acetic), furanet të tilla siç janë furfural alkoolet (të formuara nga dekompozimi i sheqërnave) dhe vanilina (që vjen nga fuçia e lisit).

Komponimet e azotuara

Në rrush ka shumë burime të azotit (p.sh. AND, enzimat, azoti inorganik etj), por më të zakonshmet (dhe më të rëndësishmet) nga këto janë amonoacidet. Si acide të lira janë të rëndësishme për majatë gjatë fermentimit primar. Enzimat janë një tjetër komponim i rëndësishëm organik. Ato ruajnë aktivitetin e tyre katalitik në lëngun e rrushit. Dy grupet me të rëndësishme të enzimave janë pektinazat (enzima pektolitike e cila hidrolizon pektinën duke parandaluar ato të formojnë mjegullim në verë) dhe fenol oksidaza (të cilat shkaktojnë skuqjen e lëngut nëse nuk është shtuar tretësirë SO_2).

Tabela 3.2 *Disa komponentë aromatikë që ndodhen në verë*

Klasa	Shembuj
Monoterpene	 Citronel  α-terpienol  Geraniol  Linalol
Glukozidaz	 Linaloil glukozidazë
Volatile të tjera	 1-1-6-trimetil-1-2-dihidro naphthalene  Vitispiranë  Izobutil metoksipirazinë  Furfuril alkool  Vanilin

Vitaminat

Vitaminat janë të pranishme në nivele shumë të ulëta për t'u vendosur në tabelën 1. Megjithëse rrushrat nuk janë një burim i mirë për vitaminën C, ata përmbajnë disa vitamina në përqëndrime të mjaftueshme për të qënë të dobishme në ushqime. Disa nga vitaminat kryesorë të gjetura në rrush janë të shënuara në tabelën 3.3

Tabela 3.3 *Vitaminat e pranishme në rrush*

Vitamina	**Sasia g/l**
Inositol	500 000
Nikotinamid	3260
Pantotenat	820
Piridoksinë	420
Riboflavin	21
Kobalaminë (B_{12})	0.05

Mineralet

Mineralet në rrush janë ato minerale që gjenden në tokën ku është mbjellë dhe rritur hardhia kështu që përmbajtja minerale varjon nga vreshti në vresht. Në përgjithësi përmbajtja minerale përbën 0.4% të peshës së rrushit. Mineralet më të rëndësishme në rrush janë magnezi dhe kaliumi të cilët janë të rëndësishëm në fermentim dhe fosfati i cili është i rëndësishëm në rritjen e majasë. Shpeshherë për shkak të tokës kemi një përmbajtje të lartë hekuri si dhe bakri kur kemi trajtime të forta me sulfat bakri.

Verërat në varësi të përbërjes së tyre mund të ndahet në këto katër lloje apo raste:

1. Nivel i lartë tanik dhe nivel i ulët i antocianeve: aldehidet mund të përftohen shpejt dhe lehtë por nuk mund të hyjnë shumë shpejt në reaksione të mëtejshme. Në këtë rast ka rrezik të prodhimit të verërave të thata.

2. Nivel i lartë i antocianeve dhe nivel i ulët tanik: aldehidet përftohen me vështirësi. Nuk ka rrezik për verëra të thata.

3. Nivel i lartë tanik dhe nivel i lartë i antocianeve. Aldehidet prodhohen shpejt por po

kaq shpejt hyjnë në reaksione të mëtejshme prandaj janë të vështira për t'u perceptuar. Kjo është situata më e mirë pasi kemi përdorim të niveleve të larta të oksigjenit.

4. Nivel i ulët tanik dhe nivel i ulët i antocianeve. Në këtë rast është e vështirë të përftohen aldehide dhe që të vazhdojë procesi do të ishte e dobishme shtimi i ashklave të drurit ose përzierja me verëra të presës.

Të gjithë elementët përbërës të mushtit të ardhura nga kokrra e rrushit do të përballen gjatë procesit të verëbërjes me oksigjenin. Mikro oksigjenimi si proces në thelb do të ketë orientimin e strukturimit të përbërjeve të përmendura me sipër në drejtimin e duhur për të marrë një verë të stabilizuar përsa i përket trupit, aromës, ngjyrës si dhe ruajtjes së saj për një kohë sa më të gjatë.

Sfida kryesore e mikro-oksigjenimit është që të promovojë oksidime të dobishme dhe të shmangë oksidimet e tepërta të cilat mund të prishin verën.

Prandaj, një nga parimet më të rëndësishme themelore të mikro- oksigjenimit është që shkalla e shtimit të oksigjenit të jetë më e vogel se sasia e oksigjenit që konsumohet përmes reaksioneve kimike. (Lemaire et al, 2002; Pour–Nikfardjam and Dykes, 2003; Jones et al., 2004).

Aftësia e një vere për të marrë oksigjenin është kapaciteti i absorbimit të oksigjenit të përcaktuar më së shumti nga numri i përgjithshëm i polifenoleve sepse përbërjet polifenolike janë ato që veprojnë me oksigjenin.
Përveç përbërjeve fenolike, aftësia e një vere për të konsumuar oksigjen ndikohet edhe nga faktorë të tjerë si disponueshmëria e substrateve alternative, anti-oksidantet si dhe katalizatorët e oksidimit.

3.2.1 Rrugët (forma) e konsumit të oksigjenit në verë

Sikundër kemi parë oksigjeni merr pjesë në jetën e verës që në momentin e përftimit të mushtit nga rrushi e deri në momentin e futjes së saj në shishe dhe për më tepër edhe në evoluimin e verës në shishe.

Por në cilat rrugë oksigjeni hyn në bashkëveprim me komponentët e verës për të prodhuar efektet e saj përfituese apo të padëshirueshme?

Rrugët e "pranuara" të bashkëveprimit me oksigjenin janë specifikisht tre dhe ato ndodhin në mënyrë të vazhdueshme ose në mënyrë periodike në jetën e mushtit dhe verës.

Rruga e parë është *rruga enzimatike* e konsumit të oksigjenit. Ky konsum eshte më i spikatur më së shumti në fazën e mushtit për shkak të përmbajtjes së enzimave oksidative në rrush dhe të ndonjë agjenti të mundshëm patogjen si *Botritys Cinera*.

Rruga e dytë është *rruga mikrobiologjike* e konsumit të oksigjenit. Ky konsum është më i madh në periudhën e fermentimit alkolik për shkak të metabolizmit të majave *Saccharomyces cerevisiae*.

Rruga e tretë është *rruga e reaksioneve kimike* të konsumit të oksigjenit. Ky konsum është i lidhur me reaksionet kimike që ndodhin në verë përgjatë periudhës së maturimit dhe vjeterimit te saj

3.2.1.1 Rrugët (format) enzimatike të konsumit të oksigjenit

Në momentet e para të vinifimit kur bërsia është a hapur dhe vjen nga jashtë prej procesit të shtypjes, oksigjeni hyn në kontakt me përbërësit e mushtit dhe enzimat oksidative të rrushit: polifenol oksidazat (ose në raset kur rrushi nuk është i shëndetshëm) dhe me laktazat e prodhuara nga *botritys cinerea* duke zhvilluar njëkohësisht një seri reaksionesh oksidative të një rëndësie themelore për cilësinë e produktit final të verës. Kjo ndodh gjatë shtypjes dhe presimit por edhe gjatë transportit në kontenierë para shkarkimit të rrushit.

Në verëra të kuqe prezenca e polifenoleve me veprim antioksidant mund të nisë në pjesë të limituar veprimet negative të oksidimit enzimatik (të paktën në rastin e rrushrave të shëndetshëm), kështu që mënyra e vinifikimit kushtëzohet shumë nga mënyra dhe kontakti i oksigjenin me mushtin për të patur nën kontroll qoftë mungesën e oksigjenit të nevojshëm që rezulton me përftim hipër reduksioni dhe qoftë në kontaktin me tepri të oksigjenit i cili do të na rezultojë me hiperoksidim të komponentëve të verës. Përbërsit e parë që reagojnë me oksigjenin nga polifenol-oksidozat janë acidet cinamike të cilat ndodhen mesatarisht në sasinë 140 mg/kg rrush.

Në kontakt me oksigjenin polifenol-oksidazat oksidojnë acidin kaftarik në formën ortokinon të tij. Kinonet sërisht mund të reduktohen në acid kaftarik në prani të përbërësve me veprim reduktiv si acidi askarbik që ndodhet natyralisht në rrush apo edhe nga shtimi i anhidritit sulfuror, dhe duke na mbajtur kështu konstant përqëndrimin e acidit kaftarik.

Kinoni i aciditit kaftarik është shumë reaktiv dhe ka aftësi për të oksiduar kamponime të tjera si katekinat dhe proantocianidinat që janë të prani në rrush gjë që e bën një substrat jo të lehtë për polifenol-oksidazat që të transferojnë kinone relative me ngjyrim kafe.

Rrushi është nga frutat që përmban më shumë glutatione në formë të reduktuar të cilat konsiderohen si një prej antioksidantëve natyralë më efikase. Veprimi i këtij komponenti

në reaksionet enzimatike nuk është direkt kështu që këto të fundit veprojnë në mënyrë më të shpejtë në respekt të reaksioneve oksidative të molekulave të glutationeve. Gjithsesi kinonet e acidit kaftarik lidhen me glutatinonet për të formuar një produkt të quajtur acid S-glutationil kaftarik të përkufizuar edhe si Produkti i Reaksionit të Rrushit (P.R.RR). Ky formacion mund të ndërpresë ciklin e oksidimit dhe të evitojë në këtë mënyrë oksidimin e katekinave (Singelton et al.,1984).

Edhe P.R.RR që nuk ka normalisht ngjyrë kafe në prani të përqëndrimeve të forta të oksigjenit mund të oksidohet në kinone korrenspondente që në të kundërt kanë ngjyrë kafe. Ky reaksion i fundit mbi të gjitha nuk vjen në rrugë enzimatike kështu që P.R.RR përfundimisht është i rëndësishëm në fenomenin e kafezimit të mushteve. Cheynier dhe autorë të tjerë 1989 kanë përshkruar se raporti midis acidit cinamik dhe glutationeve në musht është një faktor shumë i rëndësishëm në vlerësimin e kapacitetit mbrojtës të mushtit nga ndikime të jashtme.

Mbrojtja e mushteve nga oksidimi është zhvilluar tradicionalisht nga shtimi i anhidritit sulfuror SO_2 si antioksidant dhe në kohët e fundit edhe të acidit askorbik që ndikon në ndërprerjen e zinxhirit oksidues si një bashkëveprim antioksidantësh. Në këtë rast synimi është që të mbrohen nga oksidimi të gjithë komponentet e ndjeshëm si dhe të evitohen shkaqet e kontakteve të oksigjenit me zinxhirin oksidativ enzimatik.

Verërat e trajtuara me këtë teknikë ruajnë një freski dhe aromë më të mirë. Veprimi i antioksidantëve është më shumë efikas kur aplikohet që në fazën e parë të oksidimit që do të thotë që në momentet e para të përfitimit të mushtit nga shtypja e bërsive. Edhe përdorimi i vazhdueshëm i gazeve inerte eviton kontaktin e zgjatur të oksigjenit me mushtin. Ndërkohë temperatura luan një rol thelbësor në tretshmërinë dhe konsumin e oksigjenit nga ana e polifenol-oksidazave në musht e për rrjedhojë edhe në prodhimin e përbërjeve kafe. Sa më e ulët temperatura aq më e ulët do të jetë shpejtësia e konsumit të oksigjenit nga polifenol-oksidazat.

3.2.1.2 Rrugët (format) mikrobiologjike të konsumit të oksigjenit

Majaja Saccharomyces cerevisae është agjenti kryesor i fermentimit alkolik të mushtit. Ajo është një organizëm *njëqelizor* eukariot në gjendje për t'u zhvilluar në të dyja rrugët, si në kushte anaerobe po ashtu edhe në kushte aerobe duke aktivizuar në rastin e parë një metabolizem të tipit fermentativ dhe në rastin e dytë të tipit respirator.

Saccharomyces i përkasin grupit të mikrooranizmave Crabtree pozitive në të cilat rruga e konsumit respirator të sheqerit frenohet nga përqëndrime të sheqerit më të larta se 2% dhe pvr rrjedhoje në të gjitha zhvillimet e tipit enologjik në musht.

Oksigjeni ne fermentimin alkolik

Rëndësia e oksigjenit gjatë procesit të fermentimit është studiuar dhe demostruar me bollëk. Oksigjeni në fakt luan një rol thelbësor në sintezën e komponimeve lipidike (acideve yndyrore përbërëse të fosfolipideve dhe steroleve).

Komponimet lipidike prezantojnë apo përfaqësojnë përbërësit kryesorë të membranës qelizore dhe të gjitha membranave të tjera organike të qelizave ekuariote që rezultojnë në formimin e dy vargjeve lipidike në të cilat molekula fosfolipideve janë të vendosura krahë për krahë me zinxhiret jo polare dhe hidrofobe të acideve yndyrore të ngopura dhe të pangopura në vargjet e gjata C16; C18; C16/1 dhe C18/1, ndërsa kokat polare hidrofobe hyjnë në kontakt me ambientet e jashtme dhe me citoplazmën.

Sterolet që kanë strukturë ciklike përfaqësohen në themel nga ergosterolet që marrin pjesë edhe në strukturën lipidike të membranës. Kompozimi i acideve yndyrore të ngopura e të pangopura luan një rol shumë të rëndësishëm në funksionalitetin e membranës qelizore dhe në vijueshmërinë e të gjithave proceseve të shkëmbimit dhe transportit aktiv e pasiv të qelizës.

Disa kushte të krijuara në rastin e fermentimeve enologjike të tilla si rritja e përqëndrimit të etanolit apo ndryshimi i temperaturës, shkaktojnë një ndryshim në karakteristikat e përshkueshmërisë së membranës së qelizës.

Si rregull, përshkueshmëria e membranës duhet të jetë konstatante për të mbajtur efiçent mekanizmin e transportit dhe për këtë arsye majatë reagojnë ndaj faktorëve të jashtëm që ndryshojnë në raportin midis acideve yndyrore të ngopura e të pangopura dhe përmbajtjes së steroleve.

Nga studime të ndryshme, duke marrë në konsideratë marrëdhëniet e oksigjenit me aktivitetin e majave ka rezultuar se:

1. Në kushte enologjike majatë nuk përdorin oksigjen për qëllime të frymëmarrjes.
2. Oksigjeni gjithsesi është një ushqyes esencial për majatë dhe përdoret kryesisht në sintezen e komponentëve lipidikë: (steroleve dhe acideve yndyrore të pangopura me varg të gjatë). Sasia e oksigjenit më efikase për të mbajtur aktivitetin fermentativ të vlerësuar në mes të sintezës rezulton 10 mg/l. Nga studime të ndryshme është konstatuar se në musht nevojat luhaten midis 5 deri në 10 mg/l në funksion të mbrojtjes së komponenteve lipidike të rrushit të përdorshëm nga majatë.
3. Nevoja për oksigjen në fermentimet alkolike nga ana e Saccharomyces cerevisae varion midis 5 dhe 10mg/l.

4. Në kushte enologjike, momenti më efikas për administrimin e oksigjenit të destinuar për sintezën e lipideve të membranës është në fund të fazës së rritjes nga 0 deri në ¼ e kohës së fermentimit.

5. Përtej dozës së nevojshme për sintezën e lipideve, majatë janë ende në gjëndje të konsumojnë oksigjen duke aktivizuar rrugë të tjera alternative konsumi.

6. Qelizat e Saccharomyces cerevisa e ruajnë kapacitetin për të konsumuar oksigjen edhe pas përfundimit të fermentimit alkolik ndërkohë që janë në kontakt me verën. Kjo bën që kështu të tëntojë t'a çojë verën drejt kushteve reduktive.

7. Nëse do të kishim një sasi të madhe të oksigjenit të konsumuar gjatë fermentimit, kjo do të na rezultonte në një tendencë të ulët të fundërrive ose llumit për të konsumuar oksigjen në fazën post fermentative dhe përftimin e cilësive reduktive.

Oksigjeni dhe bakteret laktike

Bakteret laktike të cilat në pjesën më të madhe janë përgjegjëse të fermentimeve malolaktike në verë janë të llojit *oenococcus oeni.* Ato janë mikroorganizma mikroareofilë të afta për t'u zhvilluar në mungesë ose në prani të sasivë shumë të vogla të oksigjenit. Prania e oksigjenit të tretur në verë nuk luan asnjë rol në procesin e degradimit të acidit malik.

Në praktikën e kantinave ka qënë e mundur të vëzhgohet se si në pjesën më të madhe të rasteve në periudhat e vazhdimit të fermentimeve alkolike nuk ka patur pengesë për fillimin e fermentimeve malolaktike, (madje në disa raste mund të jetë favorizuar) nga administrimi i dozave të vogla të oksigjenit me anën e teknikës së mikro-oksigjenizimit. Kjo falë veprimit të lëvizjes së dobët të masave të lejuara të qelizave të baktereve të ruajtura si pezulli në verë.

Bakteriet laktike nga ana tjetër janë në gjëndje të përdorin acetaldehidet si substrat të metabolizmit të tyre, qoftë nëse janë gjeneruar në rrugë kimike me tekniken e mikro–oksigjenimit (në vazhdim të procesit të oksidimit të komponimeve fenolike dhe të etanolit), qoftë edhe në rrugë mikro-biologjike nga ana e Saccharomyces cerevisae. Oksigjeni në fakt merr pjesë në mënyrë direkte në matabolizmin e acidit citric të zhvilluar nga disa baktere laktike. Konsumi i acidit citrik fillon në fund të trasformimit të acidit malik duke sjellë prodhimin e acidit acetic dhe në të njëjtën kohë të diacetilit nëpërmjet reaksioneve të oksidimit nga një pararendës inaktiv aromantik i quajtur α-acetolaktik.

Diacetili është një komponim aromantik aktiv përgjegjës për aromën e depos apo të arrës prezente në fund të fermentimit mololaktik në verë.

Si përfundim mund të themi se *"Oksigjeni në rastin e fermentimeve mololaktike përfshihet në metabolizmin e acidit citric për prodhimin e diacetileve*".

Përgjithësisht administrimi i oksigjenit në rrjedhën e fermentimit mololaktik ndërpritet me qëllim që të limitohet prodhimi i diacetileve në verë.

Oksigjeni dhe majatë ndotëse apo kontaminante , rreziku i Brettanomyces

Problemet e difekteve të verës të lidhura me ndjesi të aromës të stallave të kafshëve apo të djersës së kalit, miut etj. janë evidentuar pak a shumë paralelisht me futjen e përdorimit të drurit në maturimin dhe ruajtjen e verës.

Përgjegjëse për këtë difekt të ri është një gjallesë e llojit *brettanomyces* në formën e saj të papërsosur si dhe në formën e saj të përsosur. Origjina e këtij mikroorganizmi nuk duket të jetë eksluzivisht nga druri ashtu si është menduar fillimisht. Ajo në fakt është izoluar edhe në mushtin në fermentim e sipër apo edhe në rrush, në sipërfaqe të ndryshme material si çimento si dhe në tubacione bashkuese duke qënë në gjëndje të mbijetojë gjatë e të zhvillohet përsëri kur bie në kontakt me lëngun e verës.

Vetëm së fundmi (Chatonnet, 1992) është bërë evidentimi i molekules përgjegjëse për këtë difekt, një fenol volotil: 4 etil fenoli, i zhvilluar nga *brettanomyces*, ndërsa kjo gjallesë nuk është përmedur kurrë në studimet e vjetra mbi sëmundjet e verës.

Fenolet volatile të prodhuara nga *brettanomyces* e kanë fillesën nga acidi cinamik, ferulik e kumarik.

Në majatë e llojit *bretthanomyces* është vërejtur ai që është përkufizuar si ”efekti Custer” në të cilat metabolizmi i tipit fermentativ është i favorizuar nga kushtet anaerobike. Anaerobika pengon rritjen e *brettanomyces* edhe pse duket se disa komponime reduktive (si acetaldehidet psh) mund të luajnë një rol zëvendësues të oksigjenit dhe si pasojë të lejojë zhvillimin e majasë *brettanomyces* edhe në mungesë të oksigjenit të tretur.

Prodhimi i fenoleve është ngushtësisht i lidhur me rritjen e popullsive të *brettanomyces*. Të gjithë ata faktorë që ngadalësojnë apo pengojnë *brettanomyces,* munden në të njëjten kohe të mbajnë nën kontroll shfaqjen e erërave të pakëndëshme. Megjithatë situata anaerobike nuk pengon totalisht zhvillimin e *bretthanomyces* dhe sasia e fenoleve volatile të prodhuara në këtë rast do të varet thelbësisht nga përmbajtja fillestare e acideve fenolike (kumarik apo fenolik). Të tjerë autorë kanë nxjerrë në pah (Gilis J F et al., 2003) se prodhimi i fenoleve volatile është i lidhur me administrimin e dozes se oksigjenit dhe në mënyrën sesi vjen ai i shtuar dhe nuk kanë evidentuar asnjë efekt mbi rritjen e *brettanomyces* kur shtimi i oksigjenit të realizuar me tekniken e mikro-oksigjenimit ka qënë në dozat 10 ml/l/ muaj që i korrenspondon 13.1 mg/l/ muaj.

Përfundimisht mund të përmbledhim se zhvillimi i brettanomyces favorizohet nga prezenca dhe disponiliteti i oksigjenit si dhe burimet e ndryshme të karbonit që janë në gjëndje t'a konsumojnë atë.

Rikujtojmë megjithatë se zhvillimi i fenoleve volatile varet mbi të gjitha nga prania e *brettanomyces*, nga permbajtja e prekusoreve në verë (acidi kumarik) si dhe nga disponiliteti i substrateve të fermentueshëm edhe pse është demostruar që kjo maja është në gjëndje të përdorë përqendrime shumë të ulta të pentozave apo edhe vetëm etanolin si burim karboni. Mbi të gjitha prania e ndotësve në përputhje me rethanat do të jetë faktori më i rëndësishem për të mbajtur nën kontroll veprimet e oksigjenimit, të temperaturës, të pH e të sulfitimit të cilat konsistojnë vetëm në vonimin e zhvillimit të popullisisë por kurrë nuk mund të eleminojnë rreziqet e fillimit të defektit. Pra rreziku nuk lidhet me aplikimin e teknikave pak a shumë të menaxhueshme të oksigjenimit por është i lidhur me praninë e ndotjes e cila domosdoshmerisht duhet kontrolluar.

<u>Majatë aerobike të sipërfaqes</u>

Në kushtet aerobe që krijohen kur sipërfaqia e verës në brëndësi të enës mbajtëse është e ekspozuar ndaj ajrit mund të formohet në sipërfaqe një film apo ndryshe cipë (luleje) të formuar nga maja të specieve të ndryshme. Pikërisht ato maja cipëformuese janë në gjëndje te ndryshojnë përbërjen dhe karakteristikat organo-shqisore të veres.

Majatë përgjegjëse të këtyre ndryshimeve janë ato të llojit *pichia, candida, hansenula* dhe *metschinikowia*. Ato janë të pranishme mbi të gjitha në rrushrat në gjëndje të keqe shëndetësore.

Zhvillimi i tyre ngadalësohet në kushte anaerobike që krijohen në rastet e fermentimit alkolik në nisje të fazës përfundimtare të fermentimit dhe në fazat në vazhdim ato mund të zhvillohen shumë shpejtë në një cipë të bardhë në gri mbi sipërfaqe të verës e cila është e ekspozuar ndaj ajrit.

Ndryshimet e lidhura me zhvillimet e majave të lules janë thelbësisht të lidhura në një prodhim të rritur të acetaldehideve të cilat i japin verës karakterin e oksiduar dhe një perceptim të reduktuar të ndjeshmërisë acide. Këto organizma janë rezistetente dhe në përqindje të larta të anhidritit sulfuror. Për eleminimin e agjentëve të lules pasi këta te jenë zhvilluar nuk është i mjaftueshëm një veprim thjeshtë sulfitimi i cipës së ndotur e të formuar, por do të duhet të shoqërohet me filtrime e dekantime për të patur efikasitet më të madh.

Thelbësore në kontrollin e këtyre mikroorganizmave ndotës mbetet përdorimi i gazeve inerte të ngopur bashkë me aplikimin e një praktike korrekte higjenike në brëndësi të kantines (Huhn et al., 1999).

Bakteret acetike

Bakteret acetike janë mikroorganizma gram negative aerobike e katalazo-pozitive të familjes *acetobectericae* dhe janë në gjendje të përdorin glukozin dhe etanolin si substrat duke dhënë si produkt përfundimtar acidin acetik dhe si nëprodukt acetat dietilin. Bakteret acetike janë shumë të afta për t'u shumuar në praninë e ajrit.

Është demonstruar se një ekspozim i verës në sasi të vogla kontakti me ajrin si psh ajo në rastin e një pompimi nga një tank në tjetrin mund të rrisë popullimin e baktereve acetike deri në 10^8 mln qel/ml. Du Toit and Pretorius (2000) paraqesin disa studime që demonstrojnë se edhe në kushte anaerobike apo mikroaerofile popullsitë e baktereve acetike që janë prezente mbi të gjitha në rrushrat me kushte të këqija shëndetsore, do të jenë në gjëndje të mbijetojnë në fermentimet alkolike dhe duke përshtjelluar në një farë mënyre vazhdimin e fermentimit mololaktik. Ashtu si edhe për *brettanomyces*, mbi të gjitha është prezenca e ndotësve ajo që duhet kontrolluar.

3.2.1.3 Rrugët (format) e reaksioneve kimike të konsumit të oksigjenit në verë përgjatë procesit të mikro-oksigjenimit

Komponentët fenolikë në verë dhe rëndësia e tyre

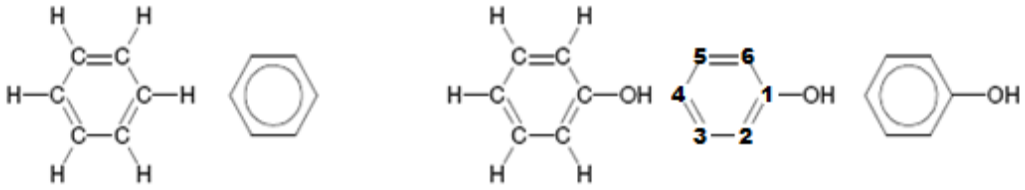
Komponimet fenolike janë ndër komponimet me të rëndesishme në perbërjen e verës, jo vetëm për përqendrimin e lartë në verë por sepse ato luajnë një rol kryesor në përcaktimin e vetive organoleptike (Ribéreau-Gayon and Glories, 1987; Cheynier *et al.*, 1997; Kennedy *et al.*, 2006; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006c). Komponimet fenolike më të rëndësishme në verë përfshijnë *antocianet* dhe *taninat* të cilat janë përgjegjëse për ngjyrën, strukturën dhe shijen e verës (Jones *et al.*, 1999; Monagas *et al.*, 2005; Cheynier *et al.*, 2006; Parker *et al.*, 2007).

Janë pikërisht reaksionet midis komponimeve fenolike ato që përcaktojnë zhvillimin e procesit të maturimit dhe vjetërimit në verë (Cheynier, 2002; Fulcrand *et al.*, 2006; Ribéreau-Gayon *etal.*, 2006a). Polimerizimi i monomerëve ashtu si dhe reaksionet e kondesimit midis komponentëve të ndryshëm fenolike japin ndryshim të karakteristikave të verës gjatë kalimit të kohës dhe vjetërimit të saj. Në këtë mënyrë vera e re e kuqe kthehet në të kuqe-portokalli, dhe taninat e reja të papëlqyshme bëhen me të buta dhe më të pëlqyeshme.

Kohët e fundit është zbuluar se komponimet fenolike si anti-oksidante në verë janë përgjegjese për shumë efekte pozitive në lidhje me shëndetin (Manzocco *et al.*, 1999; de Beer *et al.*, 2002). Komponimet fenolike në verë mënjanojnë veprimin toksik të radikaleve të lira pa oksigjen dhe sigurojnë një mbrojtje të rëndësishme kundrejt dëmtimeve të indeve të cilat shkaktohen nga sëmundjet kardiovaskulare dhe kanceri (*Heim et al., 2002*).

Struktura e fenoleve

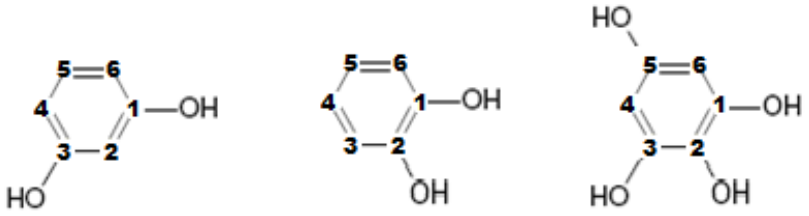
Benzeni (C6H6) është hidrokarbur ciklik me strukturë policiklike të pangopur. Elektronet në strukturën ciklike ndahen ndërmjet gjashtë atomeve të karbonit dhe është kjo karakteristikë e cila i jep emrin hidrokarbur ciklik aromatik. Stuktura aromatike e hidrokarbonit paraqitet me lidhje dyfishe midis karboneve ose me një stukturë ciklike me një rreth në brendësi të unazës së karbonit (Fig 4).



Benzen Fenol

Figura 3.8 *Prezantimi i strukturës së Benzenit dhe Fenolit*

Fenoli ka formulën kimike C_6H_5OH, e cila konsiston në një unazë aromatike benzeni me një grup hidroksil (-OH) (Fig 3.8).
Esencialisht fenoli është thjesht një alkol aromantik (Bowyer, 2002; Howell, 2005). Të gjitha komponimet fenolike në verë mbështeten në këtë formulë të thjeshtë. Unaza e fenolit mund të zvendësohet nga grupe funksionale të ndryshme në karbonin 2-6. Shumica e fenoleve në verë janë polifenole kjo do të thotë se ato kanë shumë grupe hidroksile të atakuara në strukturën e tyre.



1, 3-difenol 1,2 -difenol Polifenol

Figura 3.9 *Difenolet dhe polifenolet*

Kategoria e komponimeve fenolike në verë

Një klasifikim i rëndësishëm i komponimeve fenolike në verë paraqitet në figurën 3.10.

Komponimet fenolike ndahen në dy grupe të rëndësishme:

1. Fenolet jo-flavonoide
    - Acidi Hidroksibenzoik
    - Acidi Hidroksicinamik

- Stilbenet

2. Fenolet flavonoide
    - Flavonole
    - Flavanonole
    - Flavone

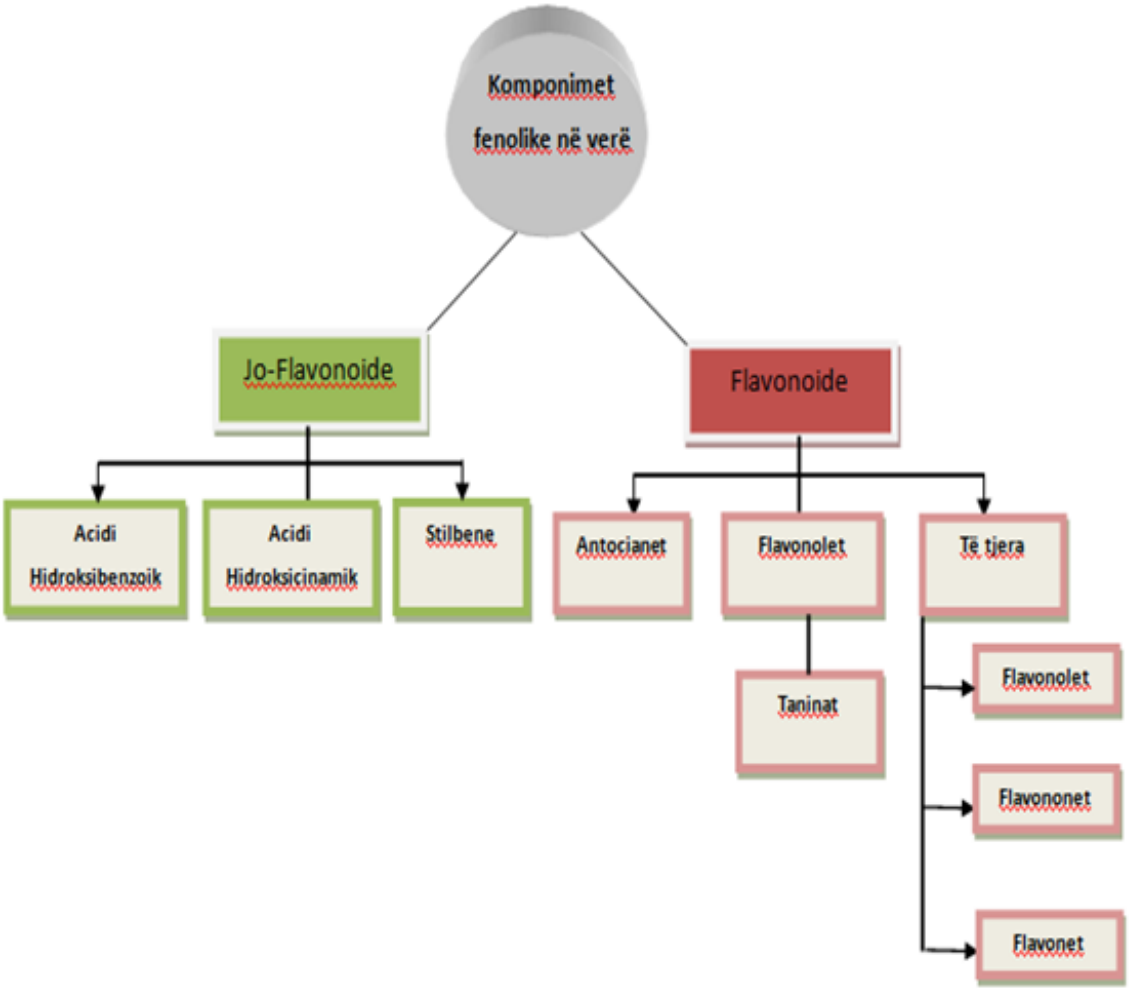


Figura 3.10 *Kategorizimi i komponimeve fenolike*

Më poshtë jepet përqëndrimi i përbërjeve fenolike në tipe të ndryshme verë:

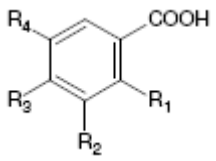
Tabela 3.4 *Përqëndrimi i përbërjeve fenolike në tipe të ndryshme vere (Margalit, 2004)*

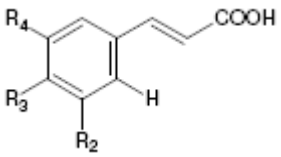
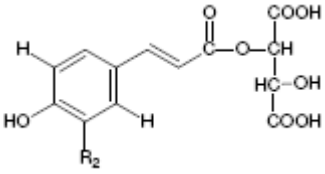
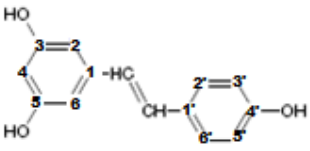
Lloji i verës	Fenolet e përgjithshme (Ac.galik)	Fenolet përbërëse
E kuqe	1000-2000 mg/l	Flavonoide
E bardhë	100-400 mg/l	Jo-Flavonoide
Rozë	400-800 mg/l	40-60% Flavonoide

Fenolet jo-flavonoide

Fenolet jo-flavonoide janë komponime që ndodhen në pulpën e rrushit dhe gjënden në gjëndje të lirë si tek lëngu i rrushit të kuq dhe tek ai i bardhë në sasi 100-300 mg/l (ekuivalent i acidit galik) (Margalit, 2004). Grupi i jo-flavonoideve më të rëndësishme në vere jepen në tabelën e mëposhtme (Tabela 3.5)

Tabela 3.5 *Fenolet jo-flavonoide* (Heim et al., 2002; Ribéreau-Gayon et al., 2006c)

Klasa	**Struktura**	**Komponime të rëndësishme në verë**				
		Emri	**R**1	**R**2	**R**3	**R**4
Acid Hidroksi benzoik		Acid p-Hidroksibenzoik	H	H	OH	H
		Acid Protokatekik	H	OH	OH	H
		Acid vanilik	H	OCH3	OH	H
		Acid galik	H	OH	OH	OH
		Acid siringik	H	OCH3	OH	OCH3
		Acid salicilik	OH	H	H	H
		Acid gentistik	OH	H	H	OH
Acid		Acid p-kumarik		H	OH	H

Hidroksicinamik		Acid kafeik		OH	OH	H
		Acid ferulik		OCH3	OH	H
		Acid sinapik		OCH3	OH	OCH3
Ester Hidroksi cinamik		Acid kutarik		H		
		Acid kaftarik		OH		
		Acid fertarik		OCH3		
Stilbene		trans-Resveratrol				
		cis-Resveratrol				

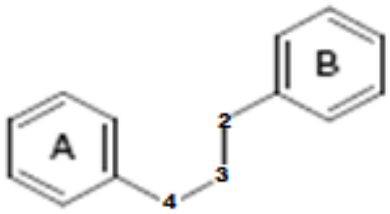
Acidet fenolike (acidi hidroksibenzoik dhe acidi hidroksicinamik) janë komponime pa ngjyrë dhe pa aromë.

Prania në rrush e sheqerit ose akoolit bën të mundur që të ndodhin reaksionet e esterifikimit kurse në verë ndodh hidroliza e lirë e këtyre komponentëve. Në verën e kontaminuar nga sporet e *brettanomyces*, disa acide fenolike sillen si paralajmërues për formimin e fenoleve volatile. Megjithatë, roli kryesor i acideve fenolike është të kontribuojnë si anti-oksidantë, tek vera e kuqe dhe ajo e bardhë.

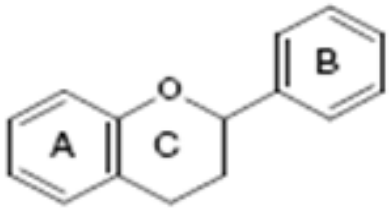
Një shëmbull konkret janë esteret tartarike të acideve hidroksicinamik (në vecanti acidi kafarik) të cilat marrin pjesë në reaksionet e oksidimit në verën e bardhë (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006c). Një grup tjetër i rëndësishëm i fenoleve jo-flavonide janë dhe stilbenet (Tabela 3.5). Vitet e fundit këto fenole tek vera e kuqe kanë tërhequr vëmendjen e shumë shkencëtarëve si përgjegjëse për përftimin e shumë efekteve pozitive në lidhje me shëndetin (Corder et al., 2006).

Fenolet flavonoide

Rëndësia e komponimet flavonoide është e madhe sepse ato i japin pigmentin e kuq ose të verdhë verës. Komponimet flavonoide ndodhen me shumicë në lëkurë dhe farat e rrushit. Në strukturën e tyre ato kanë 15 atome karboni dhe dy unaza benzeni (Fig 3.11) konkretisht unaza A dhe B, të cilat lidhen nga një zinxhir i shkurtër me tre atome karboni i cili kur mbyllet nga nje atom oksigjeni formon nje heterocikel të tij duke na dhënë në këtë mënyrë unazën e tretë C (Heim et al., 2002).



Struktura kryesore e flavonoidit



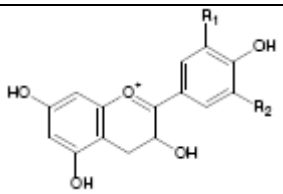
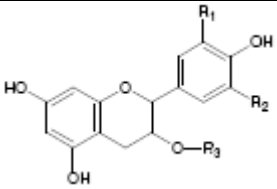
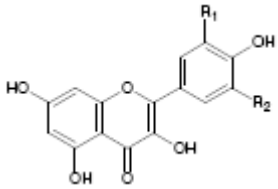
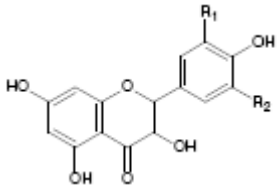
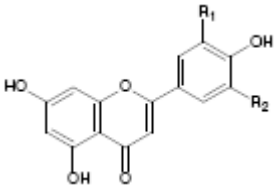
Flavonoidi me heterocikël oksigjeni

Figura 3.11 *Stuktura unazore e flavonoidit*

Fenolet flavonoide janë organizuar sipas një grupimi të caktuar, në bazë të emrit për kategorinë përkatëse. Grupet kryesore dhe elementet përbërese të tyre në verë jepen në tabelën 3.6. Diferencimi i grupeve është bërë në bazë të strukturës së unazës qëndrore C dhe zëvendësimeve në unazën B.

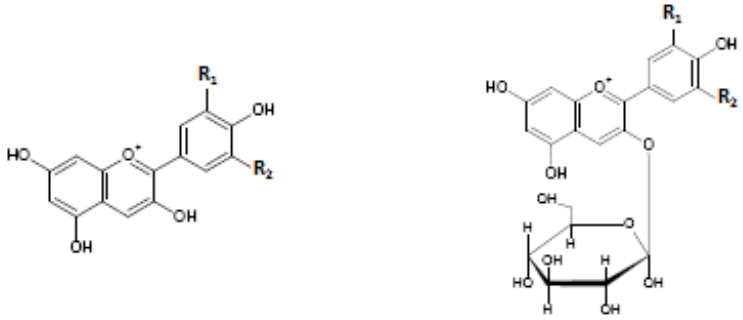
Flavonoidet më të rëndësishme në rrush dhe verë janë antocianet, flavanolet dhe flavonolet.

Tabela 3.6 *Fenolet flavonoide* (Heim et al., 2002; Ribéreau-Gayon et al., 2006c)

Klasa	**Struktura**	Komponentë të rëndësishëm në verë			
		Emri	R1	R2	R3
Antocianidinat		Malvidinë	OCH3	OCH3	
		Cianidinë	OH	H	
		Delfinidinë	OH	OH	
		Peonidinë	OCH3	H	
		Petunidinë	OH	OCH3	
Flavanolet **(Flavan-3-ols)**		(+)katekinë	OH	H	H
		(-)epikatekinë	OH	H	H
		Epixhallokatekinë	OH	OH	H
		Epikatekinë-3-0-xhallatë	OH	H	Gallik acid
		Xhallokatekinë	OH	OH	H
Flavonolet **(Flavone-3-ols)**		Kamferol	H	H	
		Kuercetinë	OH	H	
		Myricetinë	OH	OH	
		Izorhamnetinë	OCH3	H	
Flavanonolet **(Flavanone-3-ols)**		Dihidrokaemferol	H	H	
		Taxifolinë	OH	H	
Flavonet		Apigeninë	H	H	
		Luteolinë	OH	H	

Antocianet

Antocianet janë pigment i kuq në rrush dhe verë. Ngjyra e kuqe vjen si rezultat i pranisë së jonit flavilium. Janë rreth pesë antociane në rrush dhe verë ku më të zakonshmet janë malvidina dhe derivatet e saj. Antocianet në përgjithësi veprojnë si 3-O-monoglukozide ose 3-O-acilat monoglukozidi në rrush dhe verë. Emri antociane është përdorur për formën glikozidike kurse për formen e thjeshtë (aglikonet) ato marrin emërtimin antocianidina.



Forma e lirë Antocianidina — Forma 3-O-glukosilat Antocianina

Figura 3.12 *Antocianina dhe Antocianidinat*

Ngjyra e antocianinave varet nga pH dhe përqëndrimi i SO_2 (Tabela 3.6). Antocianinat japin katër ngjyra të ndryshme në verë:

- Joni flavilium i kuq (A+)
- Baza koloidale ngjyrë violet (AO) e cila shpërbashkohet në anionin blu (AO-)
- Baza karbinolit pa ngjyrë (AOH)
- Kalkoni i verdhë (C)

Tabela 3.7 *Shpërndarja e formave të antocianeve në nivele të ndyshme pH*

	Përqindja në forma të ndryshme					
	Antocianinat e lira			Antocianinat e lidhura me taninat		
pH	A^+	AO	AOH	$T\text{-}A^+$	T-AO	T-AOH
3.0	36%	0%	63%	74%	1%	25%
3.4	18%	0%	82%	53%	8%	39%
3.8	8%	0%	88%	31%	21%	48%

Ekuilibri midis këtyre formave varet nga pH (Margalit, 2004; du Toit et al 2006b). Në pH 3.4 vetëm 18% e antocianinave të lira janë në ngjyrë të kuqe, 82% e tyre janë karbinole pa ngjyrë (Tabela 3.7). Antocianinat veprojnë me SO_2 duke prodhuar komponime pa ngjyrë (Fig 3.12).

Pigmentet polimerike krijohen nga një reaksion ndërmjet antocianeve dhe taninave dhe këto forma janë më rezistente kundrejt SO_2 dhe ndryshimit të pH (Jones et al., 1999). Në pH 3.4 rreth 53% e pigmenteve polimerike janë në formë të kuqe (Tabela 3.3) e cila është më e lartë se 18% nga forma e lirë.

Flavanolet dhe taninat

Taninat në rrush i gjejmë si tek lëkura, farat dhe frenjtë dhe ato luajnë një rol vendimtar në përcaktimin e shijes dhe ashpërsisë në verë (Kennedy et al., 2006). Ashpërsia vjen si rezultat i kompleksit të formuar nga bashkëveprimi i taninave me proteinat e pështymës (Monteleone et al., 2004).

Me pëkufizim taninat janë molekula të tretshme në uje të cilat janë të afta të bashkëveprojnë me protinat dhe poliamidet. Kërkohet që proteinat e lidhura të kenë një peshë specifike rreth 1000 deri 3000. Daltonet – molekulat me të vogla nuk janë të afta të prodhojnë lidhje të kundërta ndërmjet molekulave dhe në këtë mënyrë molekulat e mëdha nuk kanë mundësi të depërtojnë në anën aktive të proteinave (Margalit, 2004; Herderich and Smith, 2005).

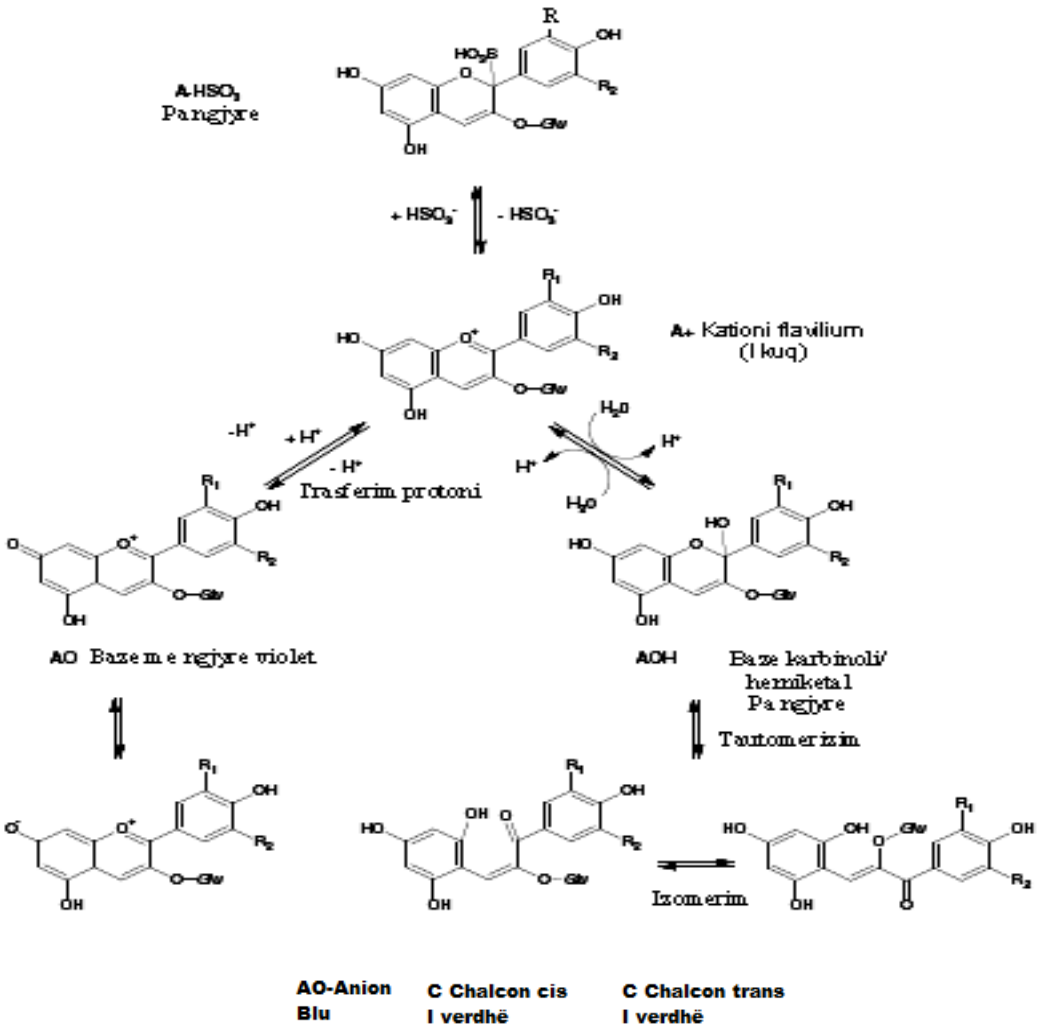


Figura 3.13 *Ndryshimet e ngjyrës së Antocianinave në lidhje me pH dhe me SO_2*

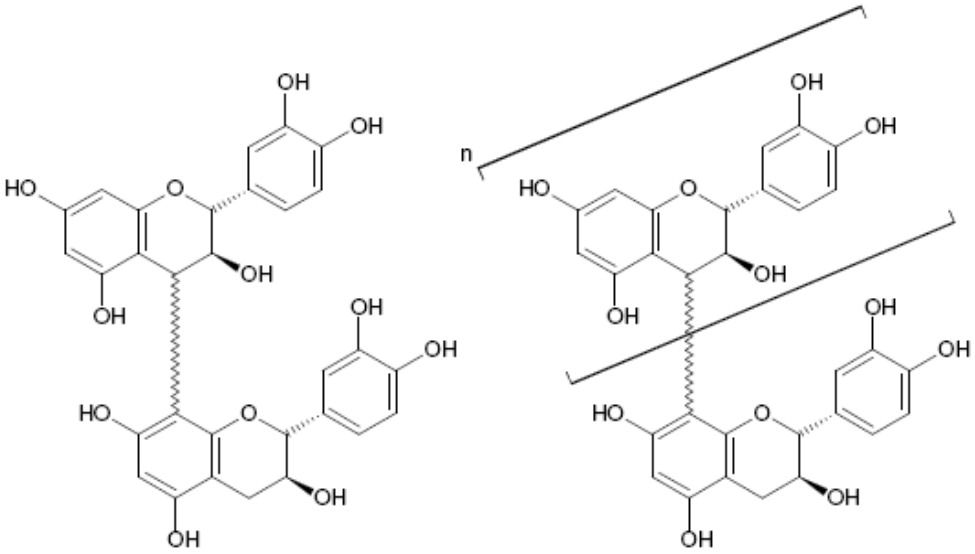
Vera përmban dy kategori taninash:

1. *Taninat e hidrolizuar*
2. ***Taninat e kondesuara***

Taninat e hidrolizueshme janë xhallotaninat dhe ellaxhitaninat të cilat e kanë origjinën nga frenjtë e rrushit. Emërtohen në këtë mënyrë sepse gjatë reaksionit të hidrolizës ato japin acid galik dhe acid elaxhik. Ellaxhitaninat më të rëndësishme janë veskalaginat (Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006a).

Taninat të cilat e kanë prejardhjen nga rrushi quhen tanina të kondesuara. Flavanolet janë të ndërtuara nga blloqe monomere të taninave të kondesuara të njohura ndyshe si flavan-3-ol ose katekolet .Monomerët më të rëndësishëm janë; (-)-epikatekinat, (+)-katekinat, xhallokatekinat, epixhallokatekinat dhe epikatekinat-3-O-gallate (Monagas et al., 2005;

Herderich and Smith, 2005). Njësitë monomerike në përgjithësi (-) epikatekinat dhe (+) katekinat formojnë lidhje në rrugë të ndryshme në mënyrë që të prodhojnë dimerë, trimerë dhe tanina të kondesuara (Fig 3.14). Polimerët dallohen nga gjatësia e zinxhirit dhe forma e brëndshme e flavanit. Për shëmbull dimerët e tipi B kanë C4-C6 ose C4-C8 lidhje, kurse dimerët e tipit A kanë lidhje esteri shtesë midis dy monomerëve. Oligomerët formohen nga 3-10 njësi monomerike ndërsa taninat e kondesuara kanë më shumë se 10 njësi monomerike (Cheynier *et al.*, 2006). Taninat e farave dhe lëkurës së rrushit kanë zinxhir me gjatësi mesatare 10 njësi ndërsa taninate e
lëkurës janë 30 njësi të gjata (Monagas.et.al., 2005).



Tipi B Procianidinë

Polimer katekine

4,8 - Lidhje dimer katekine

Figura 3.14 *Taninat e rrushit*

Flavonolet

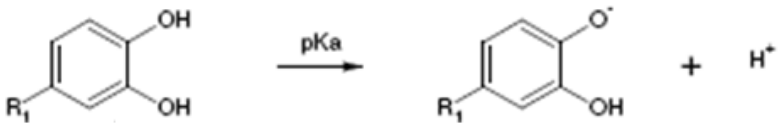
Flavonolet (Tabela 3.6) janë pigmente me ngjyrë të verdhë të cilat prodhohen tek rrushi si rezultat i ndikimit të rrezatimit UV (Monagas et al., 2005). Kuercetin, miricitin dhe kaemferol janë fenolet më të shpeshta në rrush dhe verë në trajtën e 3-O-glikozideve në vënd të aglikonit në gjëndje të lirë. Këto komponime janë të rëndësishme si pigmente zevendësuese për antocianet dhe kontribuojnë në kapacitetin anti-oksidues të verës. Ndër vite janë studiuar ndryshimet që ndodhin në verën e kuqe gjatë maturmit dhe vjetërimit dhe ato janë:

- *Humbja e intesitetit të ngjyrës me kalimin e kohës*
- *Ngjyra ndryshon nga e kuqe- kuqe tulle- e kuqe porokalli*
- *Ashpërsia bie duke na dhënë një ndjenjë butësie në gojë*

- *Zhvillohen aromat e tartrateve dhe flavoneve*

Ndryshimet e aromës dhe ngjyrës lidhen me reaksionet ku përfshihen antocianet dhe taninat në verë (Fulcrand *et al.*, 2006).

Komponimet fenolike janë komponime që veprojnë sipas reaksioneve të acido-reduktimit, ku vepron grupi hidroksil por edhe karakteri nukleofilik i bërthamës së benzenit.



Fenol Fenolat

Figura 3.15 *Reaksionet acido-bazike të fenolit*

Reaksioni kryesor i antocianeve dhe taninave dhe ndikimi i tyre në verë jepet në fig 3.16.

Ndërveprimet e proteinave dhe reaksionet e polimerizimit të taninave përshkruhen shkurtimisht më poshtë.

"Zëvendësimi i pigmentit është një fenomen i vëzhguar edhe më parë në verë ku antocianet formojnë një kompleks pa ngjyrë i cili shërben si përmirësues i ngjyrës duke e bërë atë më intensive" (Boulton, 2001). Në veçanti antocianet dhe taninat zvogëlojnë reaksionet e degradimit kur vera ekspozohet kundrejt dozave të larta të oksigjenit të cilat bëjnë të mundur formimin e ngjyrës kafe/e verdhë në verë.

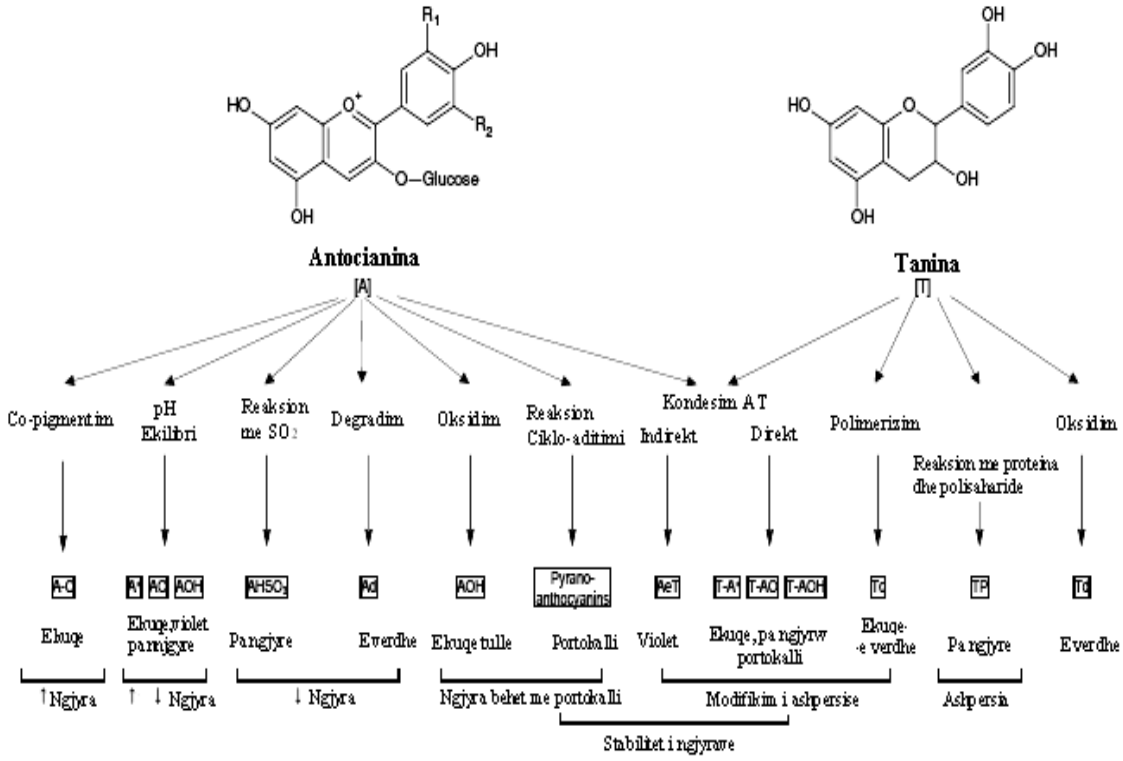


Figura 3.16 *Përmbledhje e reaksioneve fenolike* (Ribéreau-Gayon and Glories, 1987; Ribéreau-Gayon et al., 2006a)

3.3 REAKSIONET KIMIKE GJATË MIKRO-OKSIGJENIMIT DHE EFEKTET FIZIKE TË NDIKIMIT TË TIJ NË VERË.

Duke konsideruar se procesi i mikro-oksigjenimit realizohet më së shumti pas përfundimit të fermentimit alkolik një rëndësi të veçantë marrin reaksionet të cilat ndodhin gjatë maturimit të verës së kuqe. Reaksionet më të rëndësishme janë:

1. *Reaksionet e oksidimit fenolik dhe enzimatik*
2. *Reaksionet e kondesimit direkt ndërmjet antocianeve dhe taninave*
3. *Reaksionet e kondesimit të ndërmjetëm midis antocianeve dhe taninave për formimin e aldehideve*
4. *Reaksionet e shtimit të cikleve të cilat çojnë në formimin e piroantocianeve*

Reaksionet e oksidimit fenolik gjatë mikro-oksigjenimit

Reaksionet e oksidimit sjellin ndryshime të numrit të elektroneve

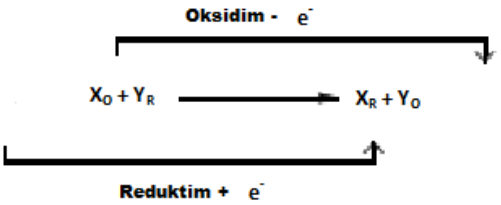


Figura 3.17 *Raksion redoks*

Komponimet fenolike në verë janë komponimet më të rëndësishmë të cilat bëjnë të mundur oksidimin e verës. Fenolet marrin pjesë në reaksione enzimatike dhe ato të oksidimit duke na dhënë si produkt përfundimtar kinonet.

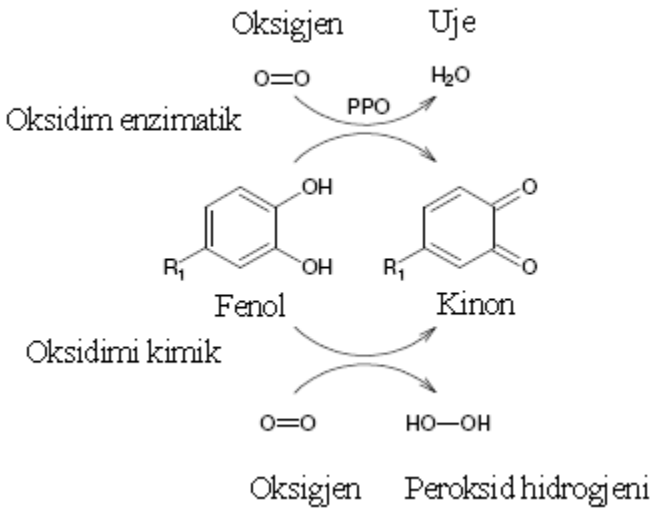


Figura 3.18 *Reaksionet e oksidimit fenolik*

Oksidimi enzimatik ndodh si rezultat i enzimave oksidazë (polifenol-oksidazë, ligazë etj) të cilat i gjejmë tek rrushi. Oksidazat degradohen me shpejtësi dhe inaktivizohen në musht dhe kjo ndodh vetëm gjatë procesit të vinifikimit ku ndodh oksidimi enzimatik.

Substrati kryesor për oksidimin enzimatik janë acidet hidroksicinamik dhe esteret e këtij të fundit si acidi kaftarik dhe kautarik. Roli i oksidimit kimik është i rëndësishëm por dhe më i ngadalshëm gjatë vjetërimit të verës. Ndryshimet që ndodhin gjatë periudhave të

ndryshme të vjetërimit i kushtohen difuzionit dhe reaksioneve të oksidimit që ndodhin shumë ngadalë. Pikërisht këtë gjë pozitive që sjellin reaksionet e oksidimit tenton të sjellë dhe trajtimi me mikro-oksigjenim duke bërë të mundur një ekspozim të ngadaltë kundrejt oksigjenit.

Substratet më të rëndësishëm që ndihmojnë që të ndodhin reaksionet e oksidimit gjatë vjetërimit të verës janë antocianet dhe taninat. Ato oksidohen nëpërmjet reaksioneve komplekse zinxhir të cilat konvertojnë fenolet në kinone dhe semi-kinone (Fig 3.18). Ky konvertim ndodh si rezulat i formimit të peroksidit të hidrogjenit i cili është anti-oksidant më i fortë dhe e oksidon etanolin në acetoaldehid.

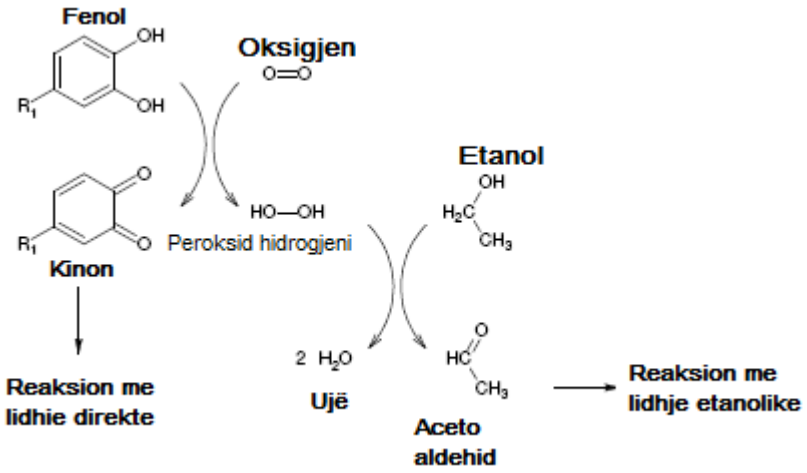


Figura 3.19 *Oksidimi kimik i çiftuar i komponimeve fenolike* (Kennedy et al., 2006; du Toit et al., 2006b)

Ky reaksion është i një rëndësie të madhe sepse acetoaldehidi i formuar luan një rol të rëndësishëm në reaksionet e lidhjes në vazhdim ndërmjet antocianeve dhe taninave. Produktet e oksidimit të kinoneve të aktivizuara mund të marrin pjesë në polimerizimin direct dhe reaksionet e kondesimit (Fig 3.19). Reaksioni është më komleks sesa një prezantim i thjeshtë i paraqitur në figurë sepse zinxhiri i reaksioneve redoks përfshin gjithashtu jone hekur (Fe) dhe bakër (Cu) (Danilewicz, 2003; Danilewicz, 2007). Hekurin e gjejmë në sasi më të lartë në musht dhe verë kurse bakri shërben si një koofaktor limitues i shpejtësisë së raksionit. Shpejtësia e reaksioneve të oksidimit në verë varet dhe nga një sërë faktorësh të tjerë si psh temperatura, pH dhe përqëndrimi i anti-oksidantëve të tjerë si acidi askorbik dhe glutationet.

Reaksionet e kondesimit direkt midis antocianeve dhe taninave

Antocianet dhe taninat veprojnë direkt me njëri-tjetrin për të formuar pigmente polimerike (Remy *et al.*, 2000; Dueñas *et al.*, 2006). Molekula e taninave është në trajtë oligomeri. Ashtu si dhe antocianinat e lira, pigmentet polimerike që përftohen kanë numër të ndyshëm molekular në varësi të pH. Megjithate në pH e verës shumë nga pigmentet janë në ngjyrë të kuqe (tabela 3.7) sepse ato nuk janë të afta të lidhen me bisulfitin dhe në këtë mënyrë ato bëhen rezistente ndaj SO_2.

Në formimin e produkteve të kondensimit direkt antocian-taninë ndihmojnë dy mekanizma (Salas *et al.*, 2003; Salas *et al.*, 2004):

1. **Reaksion i drejtuar A-T:** Antocianinat janë në formë flaviliumi dhe formojnë me taninat një lidhje A-T në karbonin C4-C8 si molekula më e sipërme. Produkti përfundimtar është flaven pa ngjyrë i cili mund të oksidohet në flavon me ngjyrë të kuqe.
2. **Reaksion i drejtuar T-A:** Ky mekanizëm kërkon një molekulë tanine të aktivizuar që të veprojë me antocianin karbinolin (Fig 3.21). Tanina duhet të jetë molekula më e lartë dhe produkti karbinol pa ngjyrë duhet të rihidratohet në mënyrë që të prodhojë një polimer me ngjyrë të kuqe.

Ky reaksion kondesimi i drejtuar ndodh shumë ngadalë. Reaksioni i drejtuar T-A nuk përfshin oksigjen kurse në reaksionin e drejtuar A-T oksigjeni kërkohet për të prodhuar produktin me ngjyrë të kuqe (Remy et al., 2000).

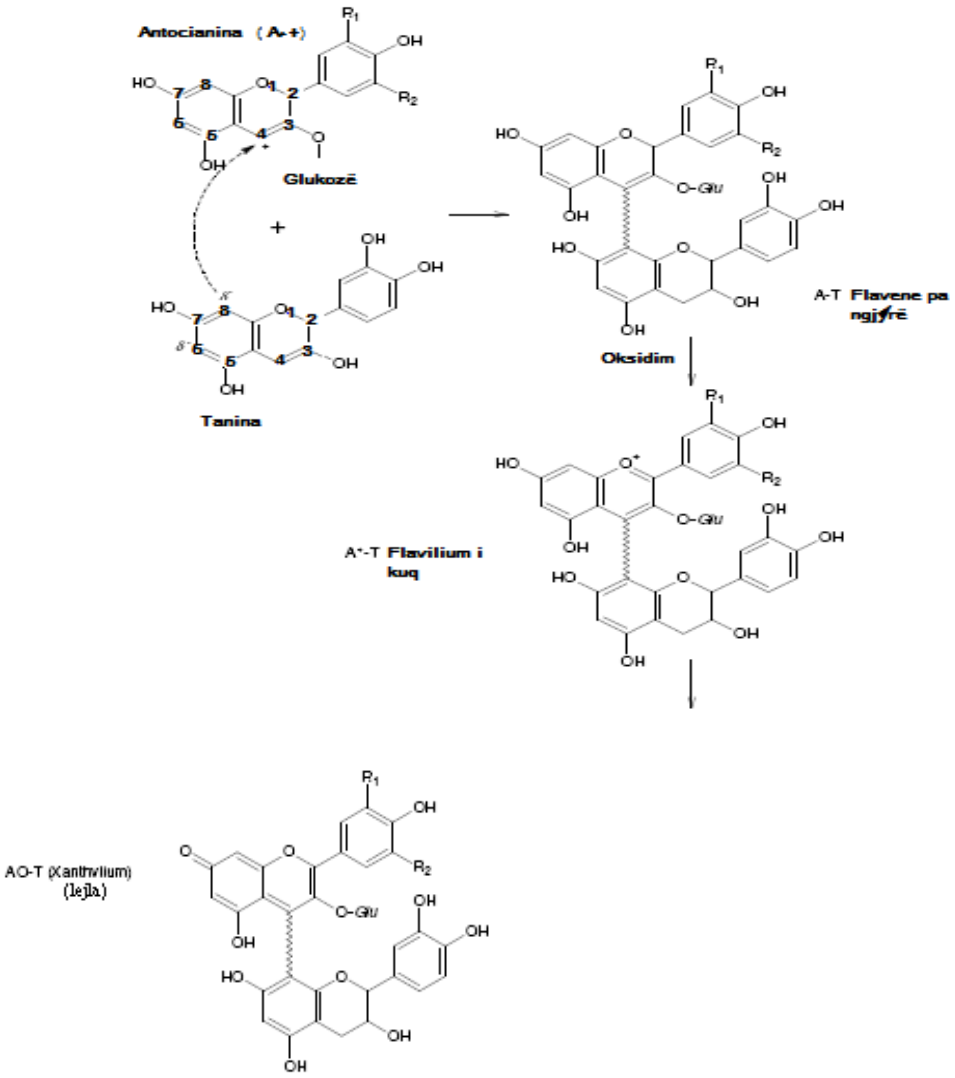


Figura 3.20 *Reaksioni i kondesimit të drejtuar A-T* (Ribéreau-Gayon et al., 2006c)

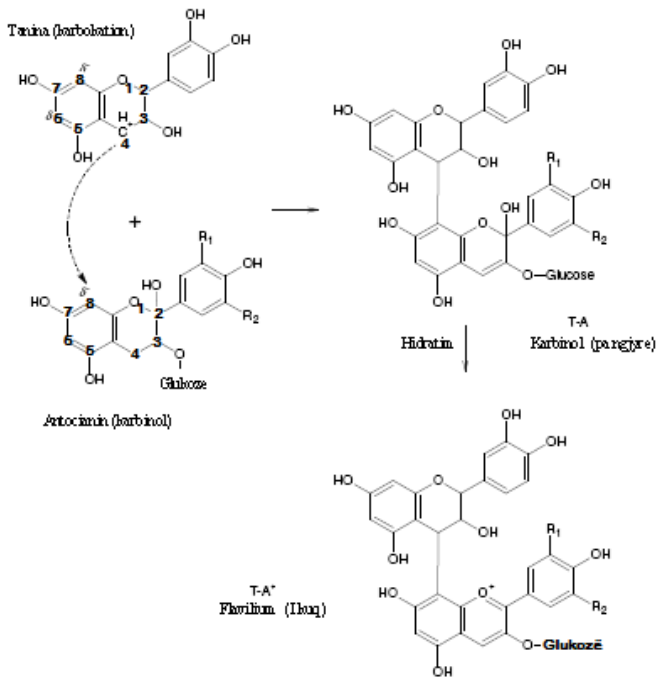


Figura 3.21 *Reaksioni i kondesimit të drejtuar T-A* (Monagas et al., 2005; Ribéreau-Gayon et al., 2006c)

Aldehidet e formuara nga reaksionet e kondesimit të ndërmjetëm midis antocianeve dhe taninave

Midis antocianeve dhe taninave mund të ndodhin edhe reaksione indirekte. Këto reaksione ndërmjetësohen nga acetaldehidi dhe molekula të tjera të ngjashme (Fig 3.21). Acetaldehidi është një produkt i fermentimit akoolik dhe gjithashtu është një produkt i rëndësishëm që formohet gjatë oksidimit të etanolit në prezencë të fenoleve (Fig 3.22).

Si rrjedhim ky është mekanizmi më i rëndësishëm për kondesimin e antocianin-taninë nën kushtet e oksidimit (Saucier et al., 1997). Ky është reaksioni më i diskutueshëm në përftimin e efekteve pozitive që sjell trajtimi me mikro-oksigjenim.

Acetaldehidi i formuar si rezultat i ciftimit të reaksionit të oksidimit fenolik, aktivizohet në formën e karbokationit dhe vepron me taninat në C4-C8. Karbokationi i ri atakon antocianin në C8 na jep kompleksin antocianin-tanin te shoqëruar me një urë etili (Wildenradt and Singleton, 1974; Timberlake and Bridle, 1976). Si rezultat i deprotonizimit,komponenti përfundimtar është i qëndrueshëm dhe formon një bazë koloidale me ngjyrë violet.

Reaksionet e lidhjes së acetaldehidit mund të ndodhin dhe me taninat në formën dimerike dhe polimerike duke rezultuar në pigmente polimerike. Reaksionet e kondesimit

të ndërmjetëm indirekt ndodhin më shpejtë se kondesimi direkt në prezencë të acetaldehidit dhe për këtë arsye është më i rëndësishëm në prodhimin e pigmenteve polimerike. Komponimet përfundimtare kanë intesitet ngjyrë dhe stabilitet më të lartë (Es-Safi *et al.*, 1999a; Es-Safi *et al.*, 1999b).

Acetaldehidi nuk është vetëm një aldehid që mund të prodhojë reaksione lidhjeje por është vertetuar se acidi glikoksilik i prodhuar nga oksidimi i acidit tartrik dhe furaneve prodhon reaksione kondesimi të ngjashme (Es-Safi *et al.*, 2002; Monagas *et al.*, 2005).

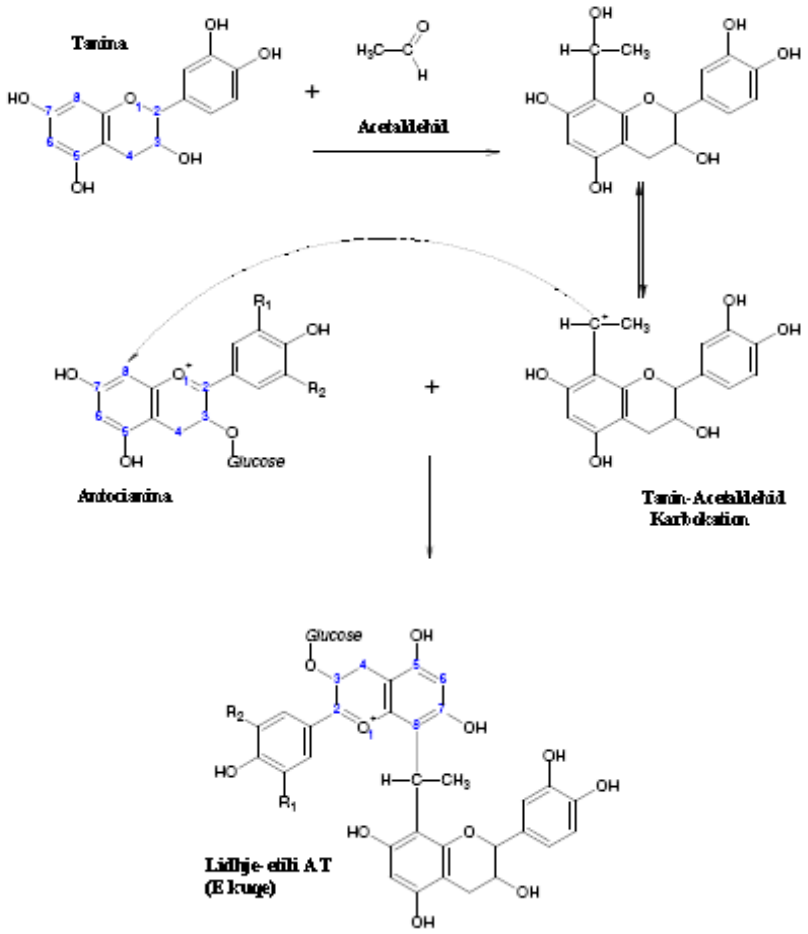


Figura 3.22 *Vendosja e acetaldehidit në reaksionin e kondesimit për formimin e Antocianin- Tanin (A-T)* (Monagas et al., 2005; Ribéreau-Gayon et al., 2006c)

Formimi i piranoantocianinave duke u nisur nga reaksionet e ciklo-adicionit

Reaksionet më të rëndësishme janë ato të cilat prodhojnë piranoantociana. Këto komponime janë zbuluar kohët e fundit dhe formohen si rezultat i adicionit të lidhjes së etilenit në C4, C5 në unazën e antocianit ose në unazën C (Fulcrand *et al.*, 1996; Fulcrand *et al.*, 2006). Zinxhiri i thjeshtë është ai që kur oksidohet jep një molekulë me një unazë pirani shtesë.

Komponimet përfundimtare janë të kuqe në portokalli. Kjo bën që ato të jenë të rëndësishme në vjetërimin e verës sepse asnjë nga komponimet e deri tanishme nuk është në gjendje të shpjegojë ndryshimet tipike të verës që ndodhin gjatë maturimit të verës (Francia-Aricha *et al.*, 1997).

Piranoantocianet janë gjithashtu pigmente të qëndrueshme të cilat i rezistojnë ndryshimeve të pH dhe SO_2 pa ngjyrë. Piranoantocianinat mund të formohen nga një numër i ndryshëm mkanizmash. Më të rëndësishëm janë reaksionet e adicionit në terma oksidimi dhe mikro-oksigjenimi. Ato bëjnë adicionin e acetaldehideve në molekulën e antocianit (Atanasova *et al.*, 2002) por piroantocianet mund të formohen dhe si rezultat i reaksionit që ndodh ndërmjet piruvatit dhe fenol vinilit (Figura 3.23).

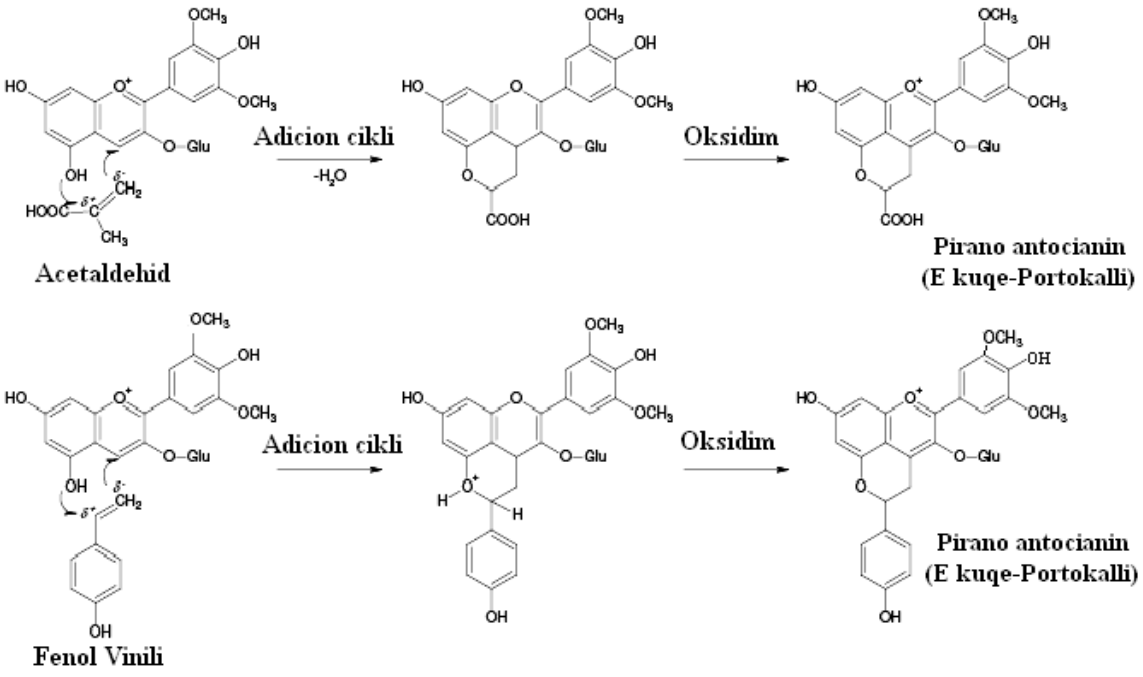


Figura 3.23 *Reaksioni i prodhimit të piranoantocianinave* (Monagas et al., 2005)

Sikundër u përmend më sipër karakterizimi i procesit të mikro-oksigjenimit është i përkufizuar nga fenolet e verës nën ndikimin e oksigjenit japin si produkt acetaldehidin i cili bën të mundur kondesimin e antocianinave-taninave dhe do të veprojë me to duke dhënë piranoantocianinat. Këto reaksione prodhojnë më shumë pigmente të ngjyrosura polimerike të qëndrueshme që shoqërohen nga një reduktim i përqëndrimit të monomerit antocianin dhe taninë në lëng. Kinetika dinamike dhe relative e reaksioneve të ndryshme është komplekse dhe më pak e parashikueshme. Megjithatë fakti se oksigjeni stimulon reaksionet e kondesimit fenolik nuk provon se teknologjia e mikro-oksigjenimit është e aftë të prodhojë gjithmonë reaksionet e dëshiruara.

3.4 FAKTORËT ME NDIKIM NË PROCESIN E MIKRO-OKSIGJENIMIT

Studimi ofron krahasimin e evoluimit të parametrave sensorialë dhe kimiko-fenolike në faza të ndryshme të verës të prodhuar në mënyre tradicionale dhe të asaj që i është nënshtruar procesit të mikro-oksigjenimit.Faktoret qe ndikojne janë:

- Koefiçienti i transferimit vëllimor të masës k_La në mekanizmat e reaksioneve.
- Përmasat e poreve të shpërndarjes së oksigjenit si dhe numri e madhesia e flluskave.
- Tretshmëria dhe konsumi i oksigjenit në varësi të temperaturës dhe parametrave të mikro-oksigjenimit.
- Gjeometria e enëve mbajtëse të verës.
- Kushtet fiziko-kimike të përbërjes së lëngut të verës si dhe ndikimi i pH.
- Dioksidi i tretur i karbonit CO_2.
- Ndikimi i pranisë së përbërjeve "oksigjen konsumues" si SO_2 dhe komponimet polifenolike.

3.4.1 Përcaktimi dhe ndikimi i koefiçientit të transferimit të masës k_La në mekanizmat e reaksioneve

Koefiçienti $\mathbf{k_La}$ i tranferimit vëllimor të masës dhe fluksi i transferimit të oksigjenit përshkruhen nga ekuacioni i transferimit të masës. Kur flasim për oksigjenin e tretur në verë në fakt i referohemi difuzimit të gazit në lëng i cili varet nga temperatura, volumi, presioni dhe kënaq ligjin e Gazeve Ideale: pv=nRT.

Qëllimi i këtij disertacioni është që të zhvillojmë më tej studimet e deri tanishme në përcaktimin e faktorëve më të spikatur që janë në gjëndje të ndikojnë në efiçensën e transferimit të oksigjenit në musht ose në verë si dhe të krijojme lehtësite e nevojshme me aplikimin e modelimin matematik të procesit.

Më saktësisht, kjo do të na lejojë të sigurojmë të dhëna për të vlerësuar nëse është bërë transferimi i përgjithshëm i oksigjenit të injektuar me anë të procesit të difuzimit, ashtu sikurse supozohet vazhdimisht, pa ndërmarrë ndonjë akt verifikimi.

Megjithatë, nga punime të mëparshme (Devatine & others, 2007), është parë se kemi pengim të sforcuar të transferimit të oksigjenit për shkak të pranisë së tretësirës së ngopur me dioksid karboni të tretur. Në këtë rast, përdorimi i "transferimit të përgjithshëm" mund të jetë burim i gabimeve të mëdha në strategjinë e mikro-oksigjenimit.

Pra, efikasiteti i transferimit të oksigjenit mund të përcaktohet nga masa e dhënies maksimale të transferimit Y_{O2} që formulohet si: maksimumi i raportit të transferimit: masa e fluksit të oksigjenit / masën e oksigjenit të ardhur nga gazi.

Fluksit i transferimit të oksigjenit për njësi vëllimi të lëngut jepet nga përqëndrimi i oksigjenit të tretur në lëng:

$$k_L a(C^*_{O_2} - C_{O_2}) \quad , \qquad \textbf{(3.1)}$$

ku: $C^*_{O_2}$ është perqendrimi i ngopjes së oksigjenit kundrejt presionit fillestar të oksigjenit në fazë të gaztë C_{O_2} . Maksimumi i fluksit të oksigjenit të transferuar arrihet kur C_{O_2} është i barabartë me zero dhe kjo vlerë maksimale do të shërbejë si referencë për studimin tonë. Kështu nga bilanci i masës me trajtim optimizimi arrijmë në një barazim të parë për modelin matematik të difuzionit (Devatine &Mietton-Peuchot 2009):

$$Y_{O_2} = \frac{k_L a C^*_{O_2} V_c}{Q \dfrac{P_{O_2}}{P_{atm}} \dfrac{1}{V_{mol}} M_{O_2}} \qquad \textbf{(3.2)}$$

Tani na janë shfaqur dy parametra të rëndësishëm: koefiçienti vëllimetrik i transferimit të masës k_La i cili vlerëson kapacitetin e transferimit në sistem, si dhe përqëndrimi i ngopjes $C^*_{O_2}$.

Fenomeni i difuzimit të oksigjenit si gaz në një lëng është i rregulluar nga ligji i Fikut:

F= -D(dc/dt)

Ku: F prezanton fluksin e transferimit në mol/sec për m^2; D është koefiçienti i difuzionit ndërsa dc/dt përfaqëson gradientin e përqëndrimit në drejtimin e difuzimit në njësinë e kohës.

Kur flitet për oksigjenin e tretur në verë në fakt i referohemi difuzimit të një gazi përmes lëngut (në rastin tonë verës) dhe ligji i Fikut merr formën:

$$F=K_i(C^*-C) \qquad \textbf{(3.3)}$$

Ku: K_i prezanton koefiçientin e difuzimit të oksigjenit ndërmjet dy fazave të ndryshme në m/s; C* prezanton përqëndrimin e oksigjenit në kushtet e ngopjes dhe C përqëndrimin e oksigjenit të tretur në verë. Fluksi është maksimal kur përqëndrimi i oksigjenit është larg nga përqëndrimi i ngopjes në një temperaturë të caktuar. Shpejtësia e procesit të tretjes së oksigjenit do të varet nga temperatura dhe sipërfaqja e kontaktit midis lëngut dhe gazit.

3.4.2 Difuzeret dhe përcaktimi i përmasave të poreve të shpërndarjes së oksigjenit si dhe numrin e madhësinë e flluskave

Për oksigjenimin përdorëm difuzerë porozë specifikë. Zakonisht në mikro-oksigjenimin e verës përdoren tipe të ndryshme difuzerave të gazit të prodhuar nga kompani te ndryshme. Ne morëm në konsideratë dhe përdorëm dy difuzerë të përmendur në figurën **3.24** dhe të shënuar me numrat 1 dhe 2. Difuzerat janë testuar dhe krahasuar me dy aeratorë ujorë.
Dy difuzeret janë me disqe të sheshtë qeramike poroze dhe i pari, i referuar si **1** i paraqitur në **Fig. 3.24**, ka diametër 17 mm dhe përdoret zakonisht për mikro-oksigjenimin në fuci dhe në tanke me nxënësi me pak se 10 hl, ndërsa i dyti, referuar me **2**, ka diametër 38 mm dhe përdoret zakonisht për mikro-oksigjenimin në tanke me nxënësi 10-50 hl.

Figura 3.24 *Tipe të ndryshme difuzerash të përdorura në këtë studim (referuar nga **1** në **2**)*

Figura 3.25 *Difuzeri me membranë qeramike me përmasa të vogla i përdorur për mikro-oksigjenim*

Shpërndarja përmasore e poreve aktive për secilin prej difuzerave është përcaktuar duke përdorur teknikën porometrike izopropanol-ajër dhe rezultatet janë paraqitur në Figurën 3.25. Tabela 3.8 jep karakteristikat e tyre kryesore të shpërndarjes.
Difuzerat paraqesin shpërndarje përmasore të poreve të ndryshme për difuzerin 1 dhe difuzerin 2.

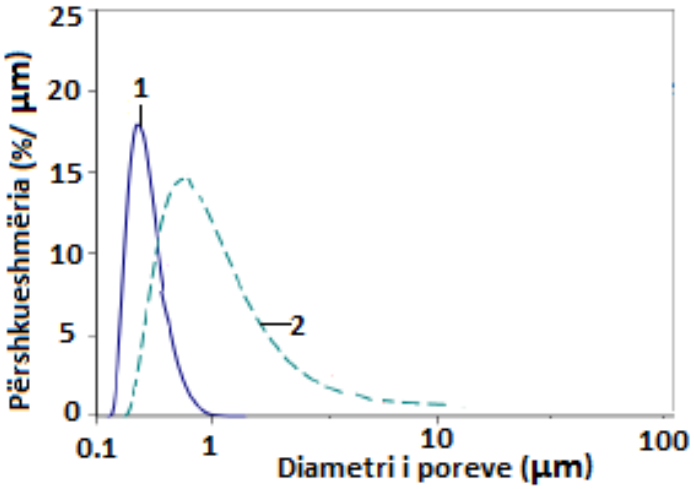


Figura 3.26 *Aktiviteti i shpërndarjes përmasore të poreve për tipat e ndryshëm të difuzerave (referuar nga **1** në **2**)*

Tabela 3.8 *Diapazoni i përmasave të poreve për difuzerët e përdorur*

Difuzeri i referuar	**1**	**2**
Diametri mesatar i poreve **(µm)**	**0.37**	**0. 40**
Diametri minimal i poreve (µm)	0. 22	0. 22
Diamtri maksimal i poreve (µm)	0. 97	4. 46

Nga eksperimentet e kryera nga studiues të ndryshëm me difuzerë të përmasave që ne kemi përdorur për ngopjen e solucionit hidro- alkoolik 12 % v/ v ose ujit të distiluar duke përdorur ajër janë gjetur vlerat e $C_{O_2}^*$, si edhe vlerat e $k_L a$ për këta difuzerë.

Ka rezultuar se përdorimi i difuzerave të ndryshëm me diametër mesatar të poreve nga 0.37 dhe 0.4 µm, të prodhuar nga materiale të ndryshëm (qeramikë, inoks ose polietilen) nuk ka efekt mbi përqëndrimin e ngopjes $C_{O_2}^*$.

Fig. 3.27 paraqet vlerat e $k_L a$ të marra nga të dy difuzeret që ne përdorëm, nga eksperimentet e ngopjes duke përdorur prurje të ndryshme të ajrit (0.054- 0.110- 0.191 L/min) me solucion hidro- alkoolik 12 % v/ v.
Në mënyrë të çuditshme është parë se për një prurje të dhënë gazi, vlerat e $k_L a$ janë shumë të ngjashme, pavarësisht tipit të difuzerit.

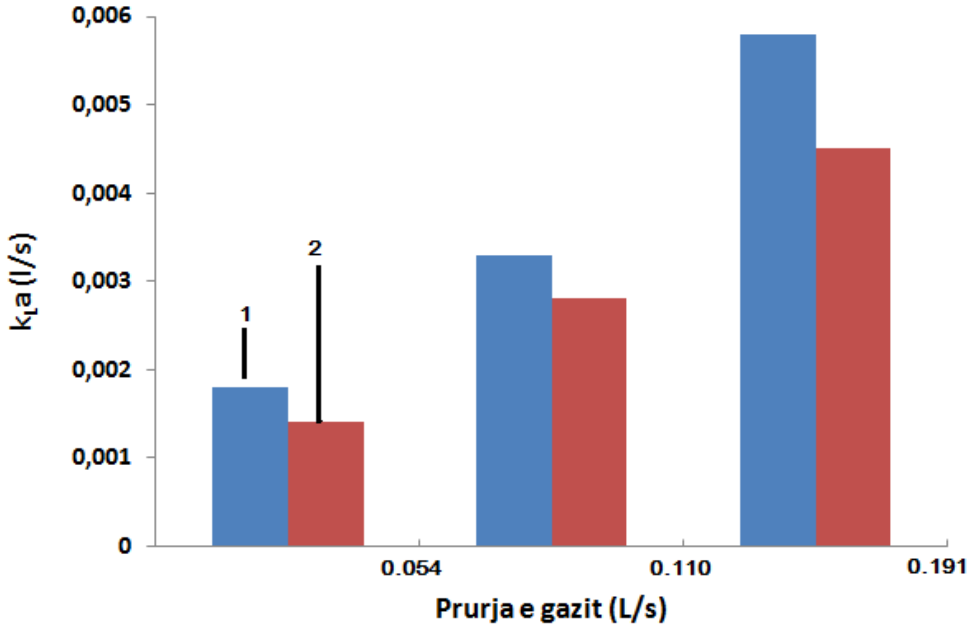


Figura 3.27 *Vlera $k_L a$ (1/ s) e marrë për dy difuzeret (1 dhe difuzerin 2). Solucioni hidro-alkoolik model (12 % v/ v) – Prurja e ajrit sintetik = 0.054, 0.110, 0.191 L/ min T= 20 ^oC*

Transferimi i masës gjatë ngjitjes së flluskave është studjuar gjerësisht në literaturën tradicionale të inxhinierisë kimike, por për mikro flluskat nuk kemi shumë studime. Në të vërtetë, është treguar se, në rastin e flluskave shumë të vogla (diametri < 1.5 μm), koefiçienti i transferimit të masës është i pavarur nga diametri i flluskave (Sardeing et al. 2006). Kështu, në rastin e trajtuar këtu, koefiçienti i transferimit të masës $k_L a$ është i prirur të jetë i njëjtë për të gjithë llojet difuzerave, sepse ai korrespondon me bulëza të vogla (bulëza të prodhuara nga tretësira hidro- alkoolike). Kështu, kjo gjë tregon se për të gjitha rastet, sipërfaqa specifike e brendëshme e bulëzave është e ngjashme (dhe më shumë e ngjashme me madhësinë e flluskës), dhe nuk varet nga tipi i difuzerit.
Veçanërisht, nuk varet nga shpërndarja përmasore e poreve. Kështu, megjithëse përmasat e poreve të difuzerit të studiuar mund të jenë të ndryshme, kjo gjë nuk do të rezultojë në bulëza me përmasa të ndryshme.

Difuzerat 1 dhe 2 të përdorur, të cilët ndryshojnë vetëm nga përmasat e sipërfaqes aktive poroze kanë shpërndarje përmasore të poreve shumë të ngjashme. Kjo tregon se ne po

operojmë në një regjim homogjen bulëzash qoftë në rastin eksperimental ashtu edhe në aplikimin industrial. Në të vërtetë, për një prurje të dhënë gazi, një ulje e sipërfaqes aktive rezulton vetëm në rritje të frekuencës së përftimit të fluskave e cila ruan të njëjtën sipërfaqe specifike në kolonë. Por është vërejtur se prurja e gazit në pore është e ndryshme, dhe më e ulët për sipërfaqe më të mëdha. Kështu, përmasa e sipërfaqes aktive të difuzerit nuk ndikon në efikasitetin e transferimit të oksigjenit.
Avantazhi i vetëm i një difuzeri me sipërfaqe aktive të madhe është se lejon përdorimin e prurjeve më të mëdha, para arritjes së prurjes kritike në pore, që korrespondon me 'mbytjen' e difuzerit kur flluskat bashkohen, duke çuar në rënie të sipërfaqes specifike.

Fluksi maksimal i oksigjenit të transferuar $k_L a C^*_{O_2}$ ndjek të njëjtin zhvillim si koefiçienti vëllimor i transmetimit të masës $k_L a$: *për të njëjtën prurje, pavarësisht difuzerit të përdorur, fluksi maksimal i oksigjenit të transferuar është i ngjashëm.*

3.4.3 Ndikimi i tretshmërisë dhe konsumit të oksigjenit në varësi të temperaturës dhe parametrave të mikro-oksigjenimit.

Tretshmëria dhe konsumi i oksigjenit nëpërmjet rrugëve të konsumit të tij ndikohet shumë nga ndryshimi i temperaturës dhe parametrave të tjerë përcaktues të procesit të mikro-oksigjenimit.

3.4.3.1 Efekti i temperaturës

Fluksi maksimal i oksigjenit të transferuar për njësi vëllimi, $k_L a C_{O_2}{}^*$, është produkt i dy termave me varësi të kundërt nga temperatura, ashtu siç përshkruhet më poshtë.
Tretshmëria e gazit ulet me rritjen e temperaturës. Kjo mund të përcaktohet nga konstantja e Henry- t, H_{O_2}, e dhënë në tabelën 3.9 për fazën e gaztë që përmban oksigjen në kontakt me ujin (Perry 1997). Vlera e H_{O_2}, varet nga gazi i përdorur, nga përbërja e fazës së lëngët, dhe nga temperatura e saj. Prej këtej ne mund të llogaritim lehtësisht $C_{O_2}{}^*$ e oksigjenit të pastër në ujë (Tabela 3.10). I njëjti trend vërehet nëse faza e lëngët përmban etanol 10 % v/ v (Schlapfer et al. 1949).

Tabela 3.9 *Konstantja e Henrit për oksigjenin* H_{O_2} *(Pa* m^3*/ kg) në varësi të temperaturës (nga Perry 1997; faza e lëngët = ujë) dhe përqëndrimi i tij i ngopjes* $C_{O_2}^*$ *mg/ L) për një fazë të gaztë = oksigjen i pastër.*

T(^{O}C)	H_{O_2}	$C^*_{O_2}$	T(^{O}C)	H_{O_2}	$C^*_{O_2}$
5	29100	61.1	30	47500	37.5
10	32700	54.4	35	50700	35.1
15	36400	48.9	50	58800	30.3
20	40100	44.4	70	66300	26.8
25	43800	40.6	100	70100	25.4

Në këtë rast, nuk është marrë parasysh fakti që temperatura mund të ketë ndikim favorizues në koefiçientin e transferimit të masës $k_l a$, i cili varet nga koefiçienti i difuzionit. Në të vërtetë, viskoziteti i lëngut ulet me rritjen e temperaturës, kështu koefiçienti i difuzionit të oksigjenit në ujë rritet gjithashtu. Ndikimi i viskozitetit të lëngut mbi koefiçientin e difuzionit të një tretësire, p.sh, shihet lehtësisht në ekuacionin e Wilke dhe Chang (ekuacioni 3.4), ku viskoziteti i lëngut shfaqet në emërues. Ky ekuacion, i përdorur zakonisht për të llogaritur koefiçientin e difuzionit të një lënde të tretur **B** në ujë **W,** $\mathbf{D_{BW}}$ (m^2/ sek), jepet më poshtë (Wilke and Chang 1955):

$$D_{BW} = 7.4\ 10^{-12} \frac{(\Phi M_W)^{0.5} T}{\mu_W V_B^{0.6}} \qquad \textbf{(3.4)}$$

Ku: Φ faktori shoqërues i cili për ujin është 2.6 (Wilke and Chang 1955), M_W është masa molare e ujit (g/ mol), T është temperatura në (K), μ_W është viskoziteti i ujit (cP) dhe V_B është vëllimi molar i lëndës së tretur B në temperaturën normale të vlimit (cm3/mol). Kjo është konfirmuar nga vlerat eksperimentale të koefiçientit të difuzionit të oksigjenit në ujë D_{O_2} të paraqitura në tabelën 3.10(Verhallen et al. 1984).

Tabela 3.10 *Vlerat e koefiçientit të difuzionit të oksigjenit në ujë (Verhallen et al. 1984)*

T (°C)	10	20	30	40	50	60
D_{O_2} (m^2/s)	$1.7.10^{-9}$	$2.3.10^{-9}$	$3.0.10^{-9}$	$3.7.10^{-9}$	$4.6.10^{-9}$	$5.6.10^{-9}$

Nga ana tjetër, kjo rënie e viskozitetit mund të rezultojë në reduktim të sipërfaqes së brendshme, sepse flluskat rriten shumë shpejt përgjatë kolonës për shpejtësi përfundimtare të grimcës v_b, e për pasojë do të kenë një kohë më të vogël qëndrimi. Në të vërtetë, fenomeni i fundit nuk është shumë i njohur dhe temperatura favorizon realisht koefiçientin vëllimetrik të transferimit $k_L a$. Kjo gjë mund të shihet nga rezultatet e Bewtra et al. (1970) të cilët kanë përforcuar efektin e temperaturës mbi koefiçientin e transferimit vëllimetrik për sistemin oksigjen-ujë. Ato propozuan lidhjen midis $k_L a$ dhe temperaturës, i cili është i vlefshëm për temperatura nga 5°C to 35°C:

$$k_L a\,|_T = k_L a\,|_{20^o C}\ 1.024^{(T-20^o C)} \qquad \textbf{(3.5)}$$

Ku njësia e $k_L a$ është 1/ s dhe njësia e temperaturës është ^oC.

Duke përdorur këtë ekuacion, në Tabelën 3.11 jepen vlerat relative të $k_L a$ në varësi të temperaturës.

Tabela 3.11 *Vlerat e* $k_L a$ *në varësi të temperaturës*

T (°C)	5	10	15	20	25	30	35
varësia ndërmjet $k_L a\|_T$ dhe $k_L a\|_{20°C}$	-30%	-21%	-11%	-	13%	27%	43%

Siç u përmend më sipër, fluksi maksimal i oksigjenit të transferuar është produkt i dy termave $C_{O_2}^*$ dhe $k_L a$. Në paragrafët më sipër pamë se $C_{O_2}^*$ zvogëlohet me rritjen e temperaturës, ndërsa $k_L a$ rritet. Tashmë është e lehtë të llogaritim vlerën e fluksit nga rezultatet paraardhëse në rendin e temperaturës së marrë në konsideratë. Rezultatet

paraqiten në Fig. 3.28 ku shihet se këto efekte të kundërta pothuajse balancohen, dhe fluksi maksimal i transferuar rritet shumë pak me temperaturën. Kjo do të thotë që, kur merret në konsideratë vetëm efikasiteti i transferimit, temperatura nuk është një parametër i rëndësishëm.

Por, ky pohim nuk duhet të interpretohet shumë shpejt. Në të vërtetë, temperatura duhet të merret në konsideratë në procesin e mikro-oksigjenimit, sepse fenomene të tjera hyjnë në lojë, si ndikimi i temperaturës në disa reaksione kimike në fazën e lëngët. P. sh. reaksionet e oksido- reduktimit, të cilët konsumojnë oksigjenin e tretur, ngadalësohen me rënien e temperaturës.

Në të vërtetë, për një verë të kuqe, të ngopur me oksigjen, nevojiten 25 ditë, në temperaturë 13^{o}C për të konsumuar të gjithë oksigjenin, ose 18 ditë në 17^{0}C dhe vetëm 3 ditë në 30^{o}C (Ribéreau- Gayon and Peynaud 1961).

Përqëndrimi i lartë i oksigjenit të tretur, i aplikuar në temperatura të ulëta, rezulton në një oksidim të ashpër për verërat dhe krahasuar me oksigjenimin e moderuar, mund të degradojë cilësinë e verës. Kështu, në lidhje me këtë fenomen, theksohet se temperatura është një parametër shumë i rëndësishëm gjatë vjetërimit të verës, ku ndryshimet e temperaturës janë shumë të mëdha.

Temperatura optimale për mikroosigjenimin këshillohet të jetë rreth 16^{o}C.

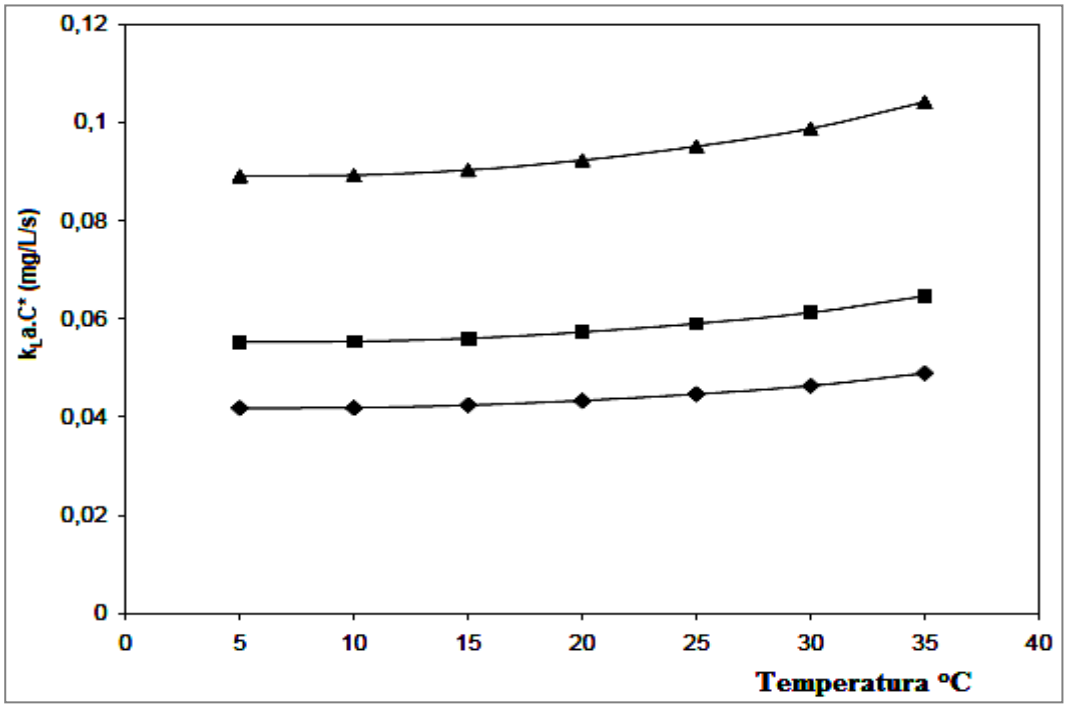


Figura 3.28 *Fluksi maksimal i oksigjenit të transferuar* $k_L aC_{O_2}^{*}$ *në varësi të temperaturës*

3.4.4 Gjendja fiziko-kimike e përbërjes së lëngut të verës si dhe ndikimi i pH dhe dioksidit të tretur të karbonit CO_2

Sikundër kemi diskutuar më sipër oksigjenimi mund të aplikohet edhe përpara fermentimit alkoolik në formën makro-oksigjenimit (doza të larta) për të dhënë oksigjen për rritjen e majasë.
Në këtë fazë, përqëndrimi i sheqerit të tretur është i lartë dhe mund të ndikojë në transferimin e oksigjenit.
Studime të ndryshme kanë marrë në konsideratë këtë parametër duke përdorur sukrozë.
Nuk janë bërë shumë eksperimente specifike mbi ndikimin e përqëndrimit të sheqerit mbi përqëndrimin e ngopjes por autorë të ndryshëm kanë treguar vlerat e përqëndrimit të ngopjes me oksigjen në solucione ujore që përmbajnë sukrozë (Iwai et al. 1993, Rasmussen and Rasmussen 2003). Mund të theksohen disa mospërputhje në rezultate, por padyshim prania e sheqerit në përqëndrime shumë të larta përgjysmon tretshmërinë e oksigjenit.
Rezultate të tilla janë në përputhje me studimet e Sablayrolles dhe Barre (1986), ku tretshmëria e oksigjenit paraqet ulje me rritjen e përqëndrimit të oksigjenit. Në të vërtetë, këto autorë kanë parë një rritje të konsiderueshme të tretshmërisë së oksigjenit kur fillon fermentimi, ku sheqeri është i pranishëm në përqëndrime të mëdha. Ndërkohë është parë që kemi një rritje të pranisë së CO_2 të tretur në verë si produkt i reaksionit biokimik të fermentimit.

3.4.4.1 Ndikimi i gjendjes fiziko-kimike të lëngut referuar dhe pH

Mësipër kemi përmendur se tretshmëria varet nga përbërja fiziko-kimike e lëngut. Po kështu edhe sasia e etanolit në lengun e verës duhet marrë parasysh për shkak të ndikimit të drejtpërdrejtë në viskozitetin e lëngut. Tjetër komponent i rëndësishëm mbetet vlera e pH në procesin e mikro-oksigjenimit i cili lidhet drejtpërdrejt me sasinë e oksigjenit ndaj të cilit do të ekspozohet vera në funksion të eleminimit të efekteve dytësore që krijohet nga oksidimi apo edhe zhvillimeve të mundshme mikrobiologjike si dhe për ndikimin që ka në pasqyrimin e tonaliteteve të ndryshme të ngjyrës se verës.

3.4.4.2 Ndikimi i gazit karbonik të tretur në verë

Përveç komponenteve të tjerë përbërës të verës gjatë mikro-oksigjenimit duhet marrë, në konsideratë edhe prania e dioksidit të karbonit CO_2 të tretur (nga procesi i fermentimit).
Modelime më të hershme (Devatine et al. 2007) kanë theksuar rënien shumë të madhe të k_La, veçanërisht në vlerat afër ngopjes.

Përfundimet më të rëndësishme kanë qenë: desorbimi masiv i dioksidit të karbonit në bulëzat e rrjedhës së oksigjenit e cila ul ndjeshëm presionin parcial të oksigjenit në bulëza, duke rritur në këtë mënyrë përqëndrimin e ngopjes $C^*_{O_2}$. Për pasojë, rendimenti maksimal i oksigjenit të transferuar ulet në prani të dioksidit të karbonit të tretur.
Gjatë mikro-oksigjenimit të verës, rendimenti maksimal i oksigjenit të transferuar bie nga 77% në 9% (Devatine et al. 2007). Ky përfundim merr rëndësi në aplikimin tonë ne kushte eksperimentale dhe industriale.

3.4.4.3 Ndikimi i përbërësve sheqerore prezentë në mushtin e përdorur për mikro-oksigjenim

Dihet që viskoziteti i solucioneve ujore të surkozës rritet me rritjen e përqëndrimit të surkozës (Chen 1985). Si rrjedhim, efekti i përqëndrimit të surkozës mund të interpretohet në mënyrë të ngjashme, ashtu siç u bë për efektin e temperaturës mbi koefiçientin e transferimit të masës k_{La}, i cili është gjithashtu një parametër që varet nga viskoziteti.
Nëse merret në konsideratë ndikimi mbi fluksin maksimal të oksigjenit të transferuar, vlerat e $C^*_{O_2}$ ashtu si ato të $k_L a$, ulen kur është i pranishëm një nivel i lartë sheqeri duke patur një ndikim negativ mbi fluksin maksimal të oksigjenit të transferuar.

3.4.4.4 Efektet sipërfaqesore të alkolit etilik

Etanoli sillet si një agjent me sipërfaqe aktive në tretësirat ujore duke një efekt të rëndësishëm mbi ecurinë e transportit të përgjithshëm. Ka një tendencë të fortë të etanolit për t'u grumbulluar në sipërfaqen e flluskave dhe si rezultat i kësaj tendence të etanolit ndodh një rënie e tensionit sipërfaqësor me rritjen e përqëndrimit të etanolit.
Gradienti i tensionit sipërfaqësor ndërmjet sipërfaqes kufizuese të flluskës dhe pjesës së lëngshme shkakton veshtirësi përgjatë lëvizjes tangenciale të flluskës duke shtypur sipërfaqen e flluskuese dhe duke krijuar vështirësi në qarkullimin e gazit brenda saj.Kjo lidhet edhe me kontaktet ndërmjet vetë grimcave.
Etanoli jep mundësinë e zvogëlimit të efekteve të sipër përmendura. Efekti neto i tij është që të frenoje ndryshimin (me tendence rritje) të $k_L a$ me atë të uijt të pastër, figura 3.29. Flluskat e vogla janë të prekura në një masë më të madhe nga ky efekt. Rritja e shpejtësisë fundore për modelin e treguar në figurën 3.29 llogaritet për tension sipërfaqësor të ulur për shkak të etanolit dhe është në perputhje shumë të mirë me rezultatet eksperimentale.

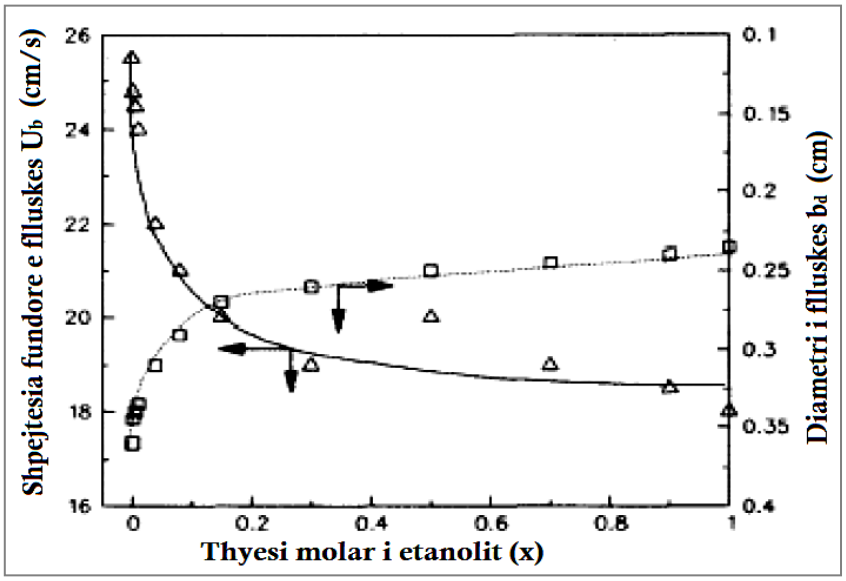


Figura 3.29 *Shpejtësia fundore e flluskës dhe diametri i flluskës në funksion të thyesit molar të etanolit.*

Përveç zvogëlimit të diametrit të flluskës, rritja e përqëndrimit të etanolit në tretësirat ujore ka tendece për të ulur rastësinë e bashkimit të flluskave të vogla dhe shpërbërjen e flluskave të mëdha. Me këtë argument lidhet edhe rënia e $k_L a$ e përshkruar më sipër. Rënia e tensionit sipërfaqësor dhe ulja e lidhur me madhësinë e bën flluskën më të qëndrueshme.

3.4.5 Ndikimi i gjeometrisë së enës mbajtëses së verës

Nga ekuacioni (3.1) dhe me ligjin e Henrit në rastin e bulëzave të oksigjenit të pastër ($P_{O_2} = P_{atm}$) i barabartë me $C^*_{O_2} = P_{atm} / H_{O_2}$, ku rendimenti i oksigjenit të transferuar jepet nga ekuacioni (3.2) marrim:

$$Y_{O_2} = \frac{k_L a}{Q}\frac{P_{atm}}{M_{O_2}}\frac{V_{mol}}{H_{O_2}}V_C = \frac{k_L}{Q}\frac{P_{atm}}{M_{O_2}}\frac{V_{mol}}{H_{O_2}}r_b\frac{H}{v_b}\pi d_i^2 \qquad \textbf{(3.6)}$$

Një rezultat i rëndësishëm dhe domethënës jepet në shprehjen e rendimentit të oksigjenit të transferuar Y_{O_2} :

$$Y_{O_2} = \frac{k_L}{Q}\frac{P_{atm}}{M_{O_2}}\frac{V_{mol}}{H_{O_2}}\frac{6Q}{\pi d_i^3}\frac{18\mu H}{g d_i^2(\rho_L - \rho_G)}\pi d_i^2 = k_L\frac{18P_{atm}V_{mol}}{M_{O_2}H_{O_2}}\frac{6}{g(\rho_L - \rho_G)}\frac{H}{d_i^3} \qquad \textbf{(3.7)}$$

Kemi parë në paragrafët e mësipërm se përmasat e bulëzave janë pothuajse të njëjta pavarësisht tipit të difuzerit, kështu lartësia e lëngut bëhet një parametër tepër i rëndësishëm. Në këtë mënyrë, për të njëjtin vëllim të lëngut, sipërfaqa specifike gaz-lëng është më e lartë për enë mbajtëse me raport të lartë 'lartësi-sipërfaqe', pavarësisht kohës së lartë të qëndrimit të bulëzave. Për këtë konfigurim, ekuacioni (3.7) paraqet rendiment të lartë transferimi.

Një përafrim i tillë matematik u përdor në krijimin e modelit tonë eksperimental dhe industrial të cilin do e paraqesim në vazhdim ku kemi një re apo një tufë të flluskave të oksigjenit që ngrihen drejt kreut të tankut duke u zgjeruar e shpërhapur si në figurën e mëposhtme 3.30.

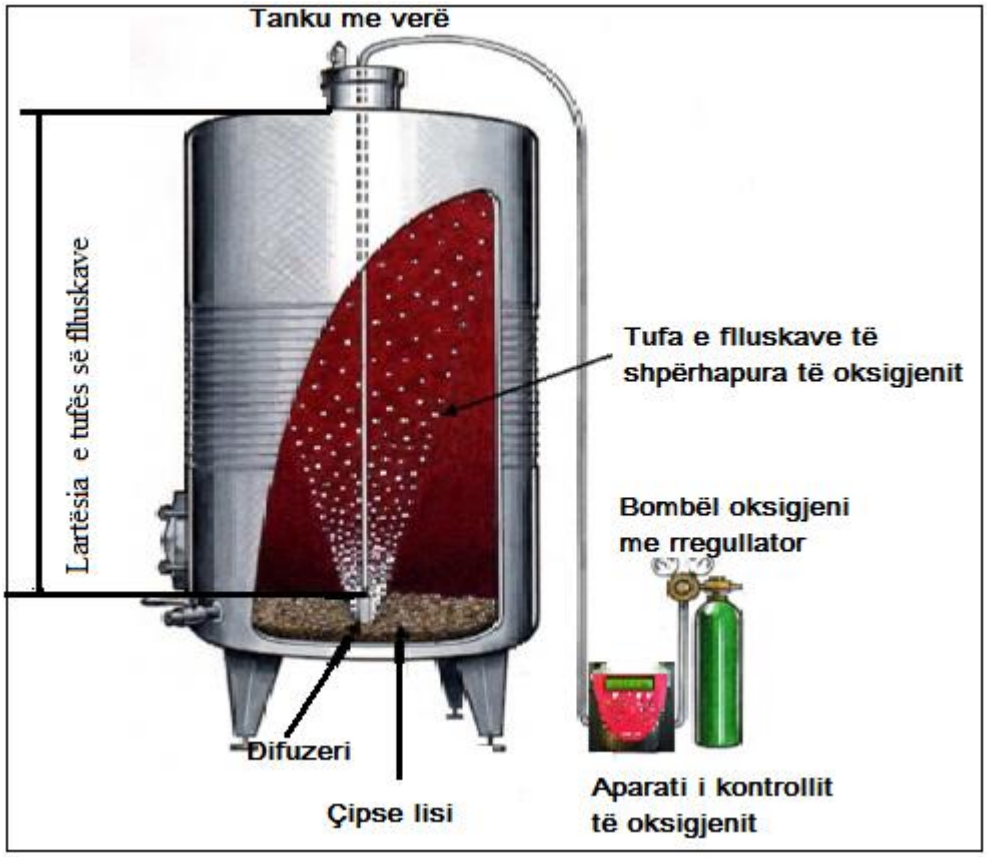


Figura 3.30 *Ilustrim i tufës së flluskave të oksigjenit të shpërhapura në verë gjatë mikro-oksigjenimit në momentin e difuzimit*

3.4.6. Ndikimi i pranisë së përbërjeve që konsumojnë oksigjen si SO_2 dhe komponimet polifenolike

Duke qënë se transferimi i masës ndërmjet fazave gaz-lëng mund të ndikohet nga reaksionet kimike si përshembull oksidimi, lind nevoja e marrjes në konsideratë ndikimin që kanë përbëjet 'konsumatorë të oksigjenit' në lëng si: SO_2, antioksidantët e tjerë dhe polifenolet (nga druri i lisit dhe nga rrushi).

3.4.6.1 Ndikimi i dioksidit të squfurit SO_2

Kjo përbërje përdoret zakonisht në verë - bërje si agjent antibakterial dhe antioksidant. Nga eksperimente të autorëve të ndryshëm ka rezultuar se përqëndrimi i SO_2 ka një efekt të papërfillshëm mbi vlerat e $\mathbf{k_La}$. Për shkak se SO_2 i lirë priret në konsumimin e oksigjenit, do të mendonim se ky fenomen ndikon intensitetin e procesit të transferimit të oksigjenit.
Në fakt, literatura tradicionale e inxhinierisë kimike (shih Treybal 1980) tregon se, kur në lëng kemi të pranishëm një reaksion kimik, mund të kemi përmirësim të transferimit të masës ndërmjet fazave gaz- lëng. Ky efekt zakonisht vlerësohet duke përdorur kriterin Hatta.
Këto vëzhgime kanë treguar se kinetika e oksidimit të SO_2 të lirë, është mjaftueshëm e ulët, krahasuar me kinetikën e tretjes, kështu që nuk kemi konsumim të konsiderueshëm të oksigjenit në filmin e lëngët përreth bulëzës. Kjo mund të korrespondojë me vlera të ulëta të kriterit Hetta, që i përgjigjet një rritjeje të faktorit të transferimit të masës të barabartë me 1.

3.4.6.2 Përbërjet fenolike nga rrushi dhe nga druri i lisit

Jane bërë eksperimente të ndryshme me tipe të ndryshme të verës për të vlerësuar efektin e përbërjeve fenolike të veçanta të ekstraktuara nga rrushi në nivele të ndryshme të përqëndrimit e për hapa të ndryshme të verëbërjes. Në fakt, verërat e kuqe janë më të pasura me këto lloj përbërjesh fenolike sepse hapi i macerimit është i gjatë.

Mikro-oksigjenimi mund të kombinohet me shtimin e ashklave të drurit të lisit për të imituar shijen e drurit të verës së vjetëruar në fuçi. Shtimi i stavave ose çipseve të drurit sjell në verë disa komponime të veçanta volatile dhe përbërje fenolike (Sartini et al. 2007)**.**
Polifenolet nga druri i lisit janë përbërje reaktive krahas oksigjenit (si SO_2 i lirë) dhe prania e tyre në verë priret të ndikojë në transferimin e oksigjenit.
Megjithatë studime të autorëve të tjerë kanë treguar që ngarkesa fenolike e lëngut të rrushit si dhe prania e drurit të lisit me fenolet e ekstraktuara nga ai në verë nuk kanë

ndikim të ndjeshëm në koeficentin e transferimit të masës së oksigjenit përgjatë procesit të mikro-oksigjenimit.

3.4.7 Rezultatet e marra dhe diskutimi i tyre

Duke përmbledhur diskutimet mbi faktorët ndikuesë mund të shprehim në mënyrë të përmbledhur se efektiviteti i modelimit të procesit të mikro-oksigjenimit dhe vlerësimi sensorial gjatë aplikimit të tij është i ndërvarur nga një sërë faktorësh si më poshtë:

- Kështu koeficenti i transferimit të masës do të determinohej nga fluksi i shpërhapjes së oksigjenit.
- Fluksi është maksimal kur përqëndrimi i oksigjenit është larg nga përqëndrimi i ngopjes në një temperaturë të caktuar.
- Shpejtësia e procesit të tretjes së oksigjenit do të varet nga temperatura dhe sipërfaqja e kontaktit midis lëngut dhe gazit. Por është vërejtur se prurja e gazit në pore është e ndryshme, dhe më e ulët për sipërfaqe më të mëdha. Kështu, përmasa e sipërfaqes aktive të difuzerit nuk ndikon në efikasitetin e transferimit të oksigjenit.
- Fluksi maksimal i oksigjenit të transferuar $k_L a C^*_{O_2}$ ndjek të njëjtin zhvillim si koefiçienti vëllimor i transmetimit të masës $k_L a$: për të njëjtën prurje.
- Pavarësisht difuzerit të përdorur, fluksi maksimal i oksigjenit të transferuar është i ngjashëm.
- Sasitë e etanolit dhe lëndëve të tjera sheqerore në lëngun e verës duhen marrë parasysh për shkak të ndikimit të drejtpërdrejtë në viskozitetin e lëngut.
- Tjetër komponent i rëndësishëm mbetet vlera e pH në procesin e mikro-oksigjenimit që ka ndikim në kohën dhe sasinë e oksigjenit ndaj të cilit di të ekspozohet vera ne kohë.
- Desorbimi masiv i dioksidit të karbonit në bulëzat e rrjedhës së oksigjenit, ul ndjeshëm presionin parcial të oksigjenit në bulëza, duke rritur në këtë mënyrë përqëndrimin e ngopjes $C^*_{O_2}$. Për pasojë ulet rendimenti maksimal i oksigjenit të transferuar në prani të dioksidit të karbonit të tretur.
- Ndërkaq nga eksperimente e studime të ndryshme ka rezultuar se përqëndrimi i SO_2 si dhe prania e drurit të lisit dhe fenoleve të ekstraktuara nga ai në verë nuk kanë ndikim të ndjeshëm në koefiçientin e transferimit të masës së oksigjenit përgjatë procesit të mikro-oksigjenimit kanë një efekt të papërfillshëm mbi vlerat e $\mathbf{k_L a}$.

KAPITULLI IV

4. PRINCIPE, HARTIME DHE NJEHSIME TË MODELIMIT MATEMATIK DHE FIZIK TË PROCESIT TË MIKRO-OKSIGJENIMIT

Mikro-oksigjenimi është një teknikë ende e re në fushën e verëbërjes. Ky proces ka filluar komercialisht në Francë si një teknike e trajtimit të verës që nga viti 1991 kur Patrick DuCournau filloi të eksperimentonte për verërat e Madiran në jugperëndim të Francës (Dempsey, 2001).

Ducournau ishte i motivuar për të zhvilluar mikro-oksigjenimin me qëllim zbutjen e strukturës tanike dhe prodhimin e verërave që mund të konsumohen më shpejt.

Pas tre viteve të hulumtimit fillestar Ducournau dhe Laplace në vitin 1993 regjistruan një patentë të tyre për metodat e mikro – oksigjenimit (Lemaire et al., 2002). Ata themeluan më pas një kompani të quajtur OenoDev për të siguruar pajisje mikro–oksigjenimi dhe për të dhënë një ekspertizë të gjërë në tregun e verëbërjes (Goode, 2005). Kërkime të mëtejshme në zhvillimin e kësaj teknike në këto vite të para të aplikimit të këtij procesi janë ndërmarrë në një numër të madh Universitetesh franceze dhe në veçanti nëpërmjet punës së Michel Moutounet në Universitetin e Montpellier (Rieger, 2000; Moutounet et al, 2001).

Mikro-oksigjenimi u autorizua së fundmi për përdorim në Evropë nga Komisioni Evropian në vitin 1996 (Robinson, 2006). Në vitin 1998, OenoDev zgjeron dhe eksporton aktivitetin e vet nëpërmjet kompanisë Vinovation në Shtetet e Bashkuara (Vinovation, 2001b). Së bashku këto dy kompani kanë qenë përgjegjësit më të mëdhenj të zgjerimit të procesit të mikro-oksigjenimit në të gjithë botën dhe ende mbeten nga lojtarët më të rëndësishëm në këtë industri. Megjithatë tregu i sotëm ofron shumllojshmëri kompanish me ndikim që ofrojnë teknologji, konsulence dhe pajisje të fushës së mikro-oksigjenimit si AEB Itali, Parsec Itali, Stavin në Shtetet e Bashkuara etj. Zhvillimet e sotme të shkencës dhe teknologjisë kanë ofruar mundësi të mëdha të aplikimeve inxhinieriko-matematike të ngritjes se modeleve të përshtatshme për njehsimin paraprak të sasive të oksigjenit që duhet difuzuar si dhe të krijimit të kushteve të duhura fiziko-kimike në

funksion të arritjes së objektivave të strukturimit të duhur të verës në një kohë dhe kosto sa më të ulët.

4.1. MODELE FIZIKE EGZISTUESE PËR PROCESIN E MIKRO-OKSIGJENIMIT

Eksperimente fillestare janë kryer në një kompani tregtare që vuri në dispozicion sistemin komercial të mikro-oksigjenimit (Oenodev-Compact Visi O_2). Eksperimenti u zhvillua duke përdorur 304 tuba celik-inox me gjatësi 6 m e diameter 75 mm (diametri i difuserit 50 mm) duke i dhënë një kapacitet të përdorshëm prej 25 litrash (fig 4.1).

Me këto konfigurime janë hasur një sërë problemesh të lidhura me pozicionimin e tankeve dhe fillimisht janë paraqitur vështirësi të ndryshme logjistike. Edhe kontrolli dhe rregullimi i temperaturës gjithashtu ishte problematik për shkak të dimensionit vertikal të enës. Studimet kanë treguar ndryshime prej 1,5 ° C nga fundi në krye të enës gjatë eksperimenteve.

U konstatua se për volume të vogla të verës sistemet komerciale nuk ishin të përshtatshme. Presioni i pa kontrolluar mirë në kokën e difuzerit çon në luhatje të konsiderueshme në normën e dozimit të oksigjenit me kalimin e kohës. Megjithatë duhet theksuar se ky efekt është i kufizuar në vëllimet e vogla të verës dhe nuk është vërejtur kur përdoret në volume më të mëdha se 1000 litra.

Si rezultat i këtyre eksperimenteve, u konkludua se sistemet e dozimit të mikro-oksigjenimit nuk ishin të përshtatshme për vëllime të vogla të verërave të nevojshme për hulumtime laboratorike.

Figura 4.1 *Aspektet e raportit të tankut të montuar në një strukturë depo të madhe*

4.2 SKEMAT INXHINIERIKE TË APLIKIMIT PRAKTIK TË PROCESIT TË MIKRO-OKSIGJENIMIT

Modelet inxhinierike të aplikimit të procesit të mikro-oksigjenimit kalojnë përmes një procesi fiziko-kimik, i cili mund të ndahet në tre faza.

E para ka të bëjë me shpërbërjen dhe shpërhapjen e oksigjenit në verë duke përfshirë kinematikën, dinamikën dhe koefiçientët e transferimit të masës të lëngut në kushte enologjike.

E dyta me transportin e oksigjenit të tretur nëpër volumin e verës që po maturohet në enë duke marrë në konsideratë përmasat e enës ku do realizohet procesi si dhe diametrin e bulbës së oksigjenit të difuzuar të lidhur me llojin e pershtatshëm të difuzerit të zgjedhur për mikro-oksigjenim.

Nën-procesi i tretë përfundimtar ka të bëjë me reaksionet kimike që ndodhin mes oksigjenit dhe substrateve oksiduese të verës.

Të tre nën-proceset luajnë një rol kyç në suksesin e trajtimit dhe do të shqyrtohen më gjërësisht më poshtë:

1. ***Sigurimi i pranisë së O_2 në lëng***
    - Rregullimi i dozimit me oksigjen
    - Dispergimi i imët.

2. ***Transferimi uniform i oksigjenit në masën e lëngut***
   - Shpërndarja e oksigjenit të tretur përgjatë enës
   - Qëndrueshmëria e oksigjenit të tretur

3. Konsumi i oksigjenit në kushte enologjike
   - Dinamika dhe kinematika e procesit në situatën e reaksioneve të përgjithshme.

4.2.1 Metodat e përfshirjes së oksigjenit në verë.

Ajo që ndan mikro-oksigjenimin nga teknikat tradicionale të tilla si ajo me oksigjenin e ajrit është kontrolli dhe matja e shkallës së dozimit. Për të arritur këtë qëllim janë zhvilluar dy metoda, të cilat përshkruhen dhe diskutohen të detajuara në vijim.

Oksigjeni duhet të jetë në fazën e lëngët që të ndodhë reagimi me verën. Tretshmëria e oksigjenit në ekuilibër (nga ajri) në verë (12% v / v C_2H_5OH) në temperaturë standarde dhe presion (25 ° C, 1 atm) është përafërsisht 11 mg / Litër.
Aktualisht në përdorim komercial janë dy metoda: oksigjenimi tradicional me mikro-flluskim ose kolonë flluskuese dhe një teknikë që përdor membrana të dendura polimeri të cilat lejojnë oksigjenim me flluska tepër të vogla të rendit në milimikron duke ndikuar në një shparhapje sa më të plotë e konstante në të gjithë hapësirën e lëngut të verës në tank.

4.2.2 Modele inxhinierike me aplikime praktike për procesi e mikro-oksigjenimit

Në këtë studim, synohet përshkrimi i fenomenit të transferimit gjatë oksigjenimit të një lëngu, duke përdorur mikro-flluska të një gazi që përmban oksigjen. Zakonisht përshkrimi i transferimit të masës ndërmjet fazave gaz- lëng bëhet nëpërmjet koefiçientit të transferimit vëllimetrik $\mathbf{k_La}$, i cili është përshtatur mirë në rastin e kolonave me flluska me diametër të vogël (në rendin e disa cm), ku difuzeri vendoset në pjesën e poshtme të kollonës.

Në këtë rast, shpërndarja hapsinore e flluskave në vëllimin e lëngut është më homogjene. Sidoqoftë, metoda e karakterizimit të oksigjenit të transferuar nga $\mathbf{k_L a}$ është një metodë që përdoret në të gjithë botën, dhe vlerat eksperimentale të $\mathbf{k_L a}$ nuk veçojnë $\mathbf{k_L}$ nga **a**, duke dhene kështu një informacion të vogël fizik, në veçanti mbi sjelljen e flluskave në kolonë.

Duke marë në konsideratë rastin ku vihet re se pjesa e lëngut ku oksigjeni transferohet në mënyrë efektive, kufizohet në një zonë të tankut, *ku difuzioni molekular dhe flukset konvektive supozohet se homogjenizojnë përqëndrimin e oksigjenit të tretur në të gjithë vëllimin e tankut.*

Tufa e flluskave kufizohet në një cilindër imagjinar prej disa centimetrash nga diametri. Shpërndarja e flluskave në këtë mënyrë nuk është homogjene përgjatë vëllimit të tankut, dhe koncepti i koefiçientit të transferimit vëllimetrik i humbet interesi. Një sjellje e tillë nuk mund të jetë optimale për ekstrapolimin nga shkalla laboratorike për pajisjet reale.

Për këtë arsye propozohet një përafrim bazuar në ngjitjen e flluskave, ku përshkrimi matematik i transferimit rastësor të masës gjatë ngjitjes së flluskave mund të japë në mënyrë të menjëherëshme shprehjen e rendimentit të oksigjenit të transferuar.

Për këtë qëllim difuzerët i kemi zgjedhur që të gjenerojnë flluska shumë të imëta, dhe veç kësaj, operimi në prurje gazi të vogla është i nevojshëm për të parandaluar akumulimin e oksigjenit të tretur në verë.

Këto kushte oprative çojnë në mikro-flluska homogjene të oksigjenit në lëng, dhe janë shumë favorizuese për zhvillimin e një modeli të thjeshtë dhe të saktë për llogaritjen e rendimentit të oksigjenit të transferuar.

Këtu si qëllim është hartimi i një modeli që merr parasysh përshkrimin e ngjitjes së një flluske të vetme përgjatë gjatësisë së kollonës së lëngut shoqëruar me ekuacionet llogaritëse për transferimin e oksigjenit.

Kjo mënyrë u përdor më pas lehtësisht për krejt tufën e flluskave të gjeneruar nga difuzeri që ngjitet përgjatë gjatësisë së kollonës pa asnjë bashkëveprim.

Realisht, ndërsa bëhet ngjitja e tufës së flluskave, çdo flluskë transferon në lëng, sasinë $Y_{O_2} n_i$, ku $n_i = (\pi d_i^3 / 6)(P_{O_2} / RT)$ paraqet numrin e moleve të oksigjenit brenda flluskës në difuzer.

Për një prurje të dhënë gazi $Q_{G,}$ sasia e flluskave të prodhuara në difuzer është $r_b = Q_G / (\pi d_i^3 / 6)$, dhe për shkak se të gjitha flluskat sillen si flluska të izoluara, transferojnë të njëjtën sasi oksigjeni $Y_{O_2} n_i$, fluksi total i transferuar është $r_b Y_{O_2} n_i$.

Thjeshtimi i modelit, p.sh ngjitja e mikro-flluskave pa ndërveprime, lejon përshkrimin e transferimit të oksigjenit nga ekuacionet themelore pa qenë nevoja e përdorimit të modeleve të sofistikuara nga mekanizmat numerikë të fluideve. Avantazhi kryesor i këtij modelimi është ofrimi i ekuacioneve në të cilët ndikimi i parametrave operacionalë kryerja e llogaritjeve pa mjete llogaritëse komplekse mund të vlerësohet lehtësisht.

Ky modelim mund të jetë gjithashtu i dobishëm në hapat e para- dizenjimit të pajisjeve të oksigjenimit.

Nisur nga ato çfarë u thanë më sipër, rendimenti i oksigjenit të transferuar, për një flluskë, mund të shkruhet si më poshtë:

$$Y_{O_2} = \frac{numri \;\; i \;\; moleve \;\; të \;\; oksigjenit \;\; të \;\; transferuar}{numrin \;\; fillestar \;\; të \;\; moleve \;\; oksigjen \;\; në \;\; flluskë} \qquad \textbf{(4.1)}$$

Rasti ynë i transferimit të oksigjenit në prani të dioksidit të karbonit të tretur në verë lidhet drejtëpërdrejtë me problematikën e treguar në parathënie, p.sh, ulja e sasisë së oksigjenit të transferuar gjatë mikro-oksigjenimit të verës në prani të dioksidit të karbonit të tretur.

4.2.1 Mikro-flluskimi

Mikro-flluskimi është, aktualisht, teknika që përdoret më gjërësisht për mikro-oksigjenime komerciale dhe njësitë (materjalet) përbërëse të kësaj teknike jepen të paketuara dhe vihen në dispozicion nga disa furnizues. Zakonisht flluskat shpërhapen nga një difuser mikro-poroz që është përfshirë në enën ku ruhet vera (shih figurën 4.1). Oksigjeni shpërbëhet në flluska në verë që rriten përmes një tufe që ngrihet lart.

Transferimi i oksigjenit përcaktohet kryesisht nga madhësia e shpërndarjes së flluskave apo dendësia e zonës ndarëse.

Transferimi në masë i oksigjenit nga faza e shpërndarë (gazi), në fazën e vazhdueshme (vera) shpjegohet mirë në nivel individual të flluskës. Fluksi i oksigjenit përshkruhet nga ekuacioni i transferimit të masës:

$$\frac{dC_{O_2,w}}{dt} = -\,k_L a(C^*_{O_2,w} - C_{O_2,w}) \qquad \textbf{(4.2)}$$

ku,$C_{o2,w}$ është përqëndrimi i pjesës më të madhe të oksigjenit të tretur në verë, k_La është koeficienti i transferimit të masës dhe (a) është zona siperfaqes së kontaktit midis flluskave dhe fazës së lëngët të verës. Indeks (ylli) i përdorur sipër përqëndrimit që gjëndet brënda kllapave,C*o_2,w i referohet përqendrimit të oksigjenit të tretur në anën e jashtme të lagur të flluskës.

Forca shtytëse për rrjedhjen e solucionit është gradient i përqëndrimit.

Supozohet se përqendrimi i oksigjenit të tretur në verë në pjesën më të madhe mbahet :

(C o_2,w= O).

Përqëndrimi i ekuilibrit në anën e faqes së lagur të flluskës mund të llogaritet duke përdorur ligjin e Henrit:

$$C^*_{O_2,w} = \frac{P_{O_2}}{H_{O_2,w}} \qquad \textbf{(4.3)}$$

Ku P është presioni i pjesshëm i gazit në anën e brëndshme të faqes së flluskës dhe H është koeficienti i ligjit të Henrit.

4.2.2.2 Përshkrimi i problemit

Për hartimin e modelimit morëm në konsideratë parametrat më të rëndësishëm të mundshëm si: ndikimi i përqëndrimit dhe ngopjes së oksigjenit të tretur dhe koefiçientit konvencional vëllimor të transferimit të masës $\mathbf{k_{La}}$ që përcakton efikasitetin e procesit të mbartjes së oksigjenit në verë.

Megjithatë, nga punimet e mëparshme (Devatine & others, 2007), vërehet se ka një pengim të sforcuar të transferimit të oksigjenit për shkak të pranisë së tretesirës së ngopur me dioksid karboni të tretur. Në këtë rast, përdorimi i "transferimit të përgjithshëm" mund të jetë burim i gabimeve të mëdha në strategjinë e mikro-oksigjenimit. Pra, efikasiteti i transferimit të oksigjenit mund të përcaktohet nga masa e dhënies maksimale të transferimit Y_{O2} që formulohet si: maksimumi i raportit të transferimit: masa e fluksit të oksigjenit / masën e oksigjenit të ardhur nga gazi.

Fluksit i transferimit të oksigjenit për njësi vëllimi të lëngut jepet nga përqëndrimi i oksigjenit të tretur në lëng: $k_L a(C^*_{O_2} - C_{O_2})$ **(4.4)**

ku: $C^*_{O_2}$ është përqëndrimi i ngopjes së oksigjenit kundrejt presionit fillestar të oksigjenit në fazë të gaztë C_{O_2} .Maksimumi i fluksit të oksigjenit të transferuar arrihet kur C_{O_2} është i barabartë me zero dhe kjo vlerë maksimale do të shërbejë si reference për studimin tonë. Kështu nga bilanci i masës me trajtim optimizimi arrijmë në një barazim të parë për modelin matematik të difuzionit (Devatine &Mietton-Peuchot 2009) :

$$Y_{O_2} = \frac{k_L a C^*_{O_2} V_c}{Q \dfrac{P_{O_2}}{P_{atm}} \dfrac{1}{V_{mol}} M_{O_2}}. \qquad \textbf{(4.5)}$$

Tani na janë shfaqur dy parametra të rëndësishëm: koefiçienti vëllimetrik i transferimit të masës k_La i cili vlerëson kapacitetin e transferimit në sistem, si dhe përqëndrimi i ngopjes $C^*_{O_2}$. Modelimi i procesit në fjalë do t'i kushtohet kryesisht këtyre dy parametrave. Ky fenomen i difuzimit të oksigjenit si gaz në një lëng është i rregulluar nga ligji i Fikut: F= -D(dc/dt) ku F prezanton fluksin e transferimit në mol/sec për m^2; D është koefiçienti i difuzionit ndërsa dc/dt përfaqëson gradientin e përqëndrimit në drejtimin e difuzimit në njësinë e kohës.

Kur flitet për oksigjenin e tretur në verë ne fakt i referohemi difuzimit të një gazi përmes lëngut (në rastin tonë verës) dhe ligji i Fikut merr formën:

$$F = K_i(C^* - C) \qquad \textbf{(4.6)}$$

ku K_i prezanton koefiçientin e difuzimit të oksigjenit ndërmjet dy fazave të ndryshme në m/s;C* prezanton përqëndrimin e oksigjenit nëkushtet e ngopjes dhe C përqëndrimin e oksigjenit të tretur në verë. Fluksi është maksimal kur përqëndrimi i oksigjenit është larg nga përqëndrimi i ngopjes në një temperaturë tëcaktuar. Shpejtësia e procesit të tretjes së oksigjenit do të varet nga temperatura dhe sipërfaqja e kontaktit midis lëngut dhe gazit.

4.2.3. Paraqitje inxhinierike të ndryshme

Siç u përmend më sipër, duke qenë se prurja e gazit të injektuar është shumë e ulët, flluska që del nga difuzeri i mikro-oksigjenimit mund të konsiderohet si vazhdimësi e tufës së flluskave të izoluara, të gjeneruara në mënyrë të pavarur në çdo pore të difuzerit dhe duke u ngjitur përgjatë kollonës pa ndonjë ndërveprim. Oksigjenimi nga mikro-flluskat me prurje të ulëta gazi është një rast shumë i favorshëm për një studim të bazuar në ekuacionet e mekanikës së fluidit të krijuara për një flluskë të vetme. Vihet re se ky rast nuk haset shpesh në inxhinierinë kimike, ku, zakonisht, situatat reale paraqesin flukse dhe gjeometri komplekse, të cilat rrallë ndodh të lidhen me ekuacione të thjeshta pa futjen e koefiçientëve të përshtatjes. Kështu, sjellja "ideale'' e gjetur lejon përshkrimin e fenomenit duke përdorur ekuacionet për një flluskë të izoluar.

Ngjitja e flluskës përshkruhet duke supozuar se shpejtësia përfundimtare v_b arrihet pothuajse menjëherë. Një pikë e rëndësishme është zgjedhja e ekuacionit për shpejtësinë përfundimtare. Këtu merret në konsideratë ligji i Stoksit: $v_b = gd_i^2(\rho_L - \rho_G)/18\mu$. Ligji i Stoksit bazohet në analogjinë e sferës së ngurtë, dhe është i përshtatshëm për flluskat ku sipërfaqja e brendëshme " fortësohet'' nga prania e papasërtive, si në rastin e flluskave në verë ose në rastin e ujit jo të pastër.

Zbatimi bëhet për diametër flluske prej 700 µm dhe numër Reinolsi më të vogël se 185 (Treybal, 1980).

Nëse nevojitet përcaktimi fillestar i diametrit të flluskës, mund të përdoret ligji i Tate, i cili bazohet në ekuilibrin midis forcave të turbulences dhe forcave të tensionit sipërfaqësor. Duke përdorur këtë ligj mund të parashikohet që diametri fillestar d_i varet kryesisht nga diametri i poreve të difuzerit $d_{o,}$ dhe nga tensioni sipërfaqësor sipas ekuacionit:

$$d_i = \left[\frac{6 d_0 \sigma}{g(\rho_L - \rho_G)} \right]^{1/3} \qquad \textbf{(4.7)}$$

Ky ekuacion i pandryshueshëm vlen për një prurje të caktuar gazi në difuzer Q_{G_o} duke respektuar lidhjen *(Bhavaraju et al., 1987)*:

$$Q_{G_o} < \ 0.38 g^{1/2} \left[\frac{6 d_o \sigma}{g(\rho_L - \rho_G)} \right]^{5/6} \qquad \textbf{(4.8)}$$

Densiteti sipërfaqësor i poreve të sipërfaqes së difuzerit nuk është i njohur, dhe kontrolli i zbatueshmërisë së ekuacionit (4.8) nuk është i mundur, por ai ka shumë mundësi për t'u përdorur, për shkak të prurjeve shumë të ulëta.

Për shkak të konsumit të oksigjenit në verë, përqëndrimi i oksigjenit të tretur në lëng vendoset 0. Nga këndëvështrimi eksperimental, kjo situatë mund të riprodhohet lehtësisht, meqënëse i përgjigjet situatës që haset kur përdorim metodën sulfite për përcaktimin e $\mathbf{k_L a}$. Realisht, duke përdorur këtë metodë, në fazën e lëngët ruhet përqëndrimi zero i oksigjenit, nëpërmjet përdorimit të një reaksioni kimik kinetika e të cilit përshtatet për të siguruar që reaksioni të mos ndikojë në transferimin e masës (nuk ka reaksion në filmin e lëngët).

Ekuacionet e modelit të thjeshtë, por ndoshta mjaft të përshtatshme për mikro-oksigjenimin nëpërmjet mikro- flluskave, jepen për të tre rastet e përmendura më sipër. Mund të theksohet gjithashtu që, në operacionin real të mikro-oksigjenimit, konsumi i oksigjenit në verë mund të mos jetë mjaftueshëm i shpejtë për të siguruar një përqëndrim zero të oksigjenit gjatë gjithë flluskëzimit.

Kur përshkruhet trasferimi i masës ndërmjet flluskës dhe lëngut, na duhet një vlerësim i koefiçientit të transferimit të masës së lëngut $\mathbf{k_L}$. Koefiçienti i transferimit të masës së lëngut $\mathbf{k_L}$ karakterizon fenomenin e difuzionit në lëngun përreth flluskës.

Në rastin tonë, për flluskat e gazit me diametër më të vogël se 1.5 μm, shumë studime në kolonën me flluska kanë treguar se $\mathbf{k_L}$ndikohet nga përmasat e flluskës apo gjeometria e sistemit. Theksohet se në rastin e verës, kjo vlerë mund të jetë e ndryshme sepse përbërja e verës ndryshon shumë nga uji.

4.3 Modeli i thjeshtuar me parametra konstante

Në të vërtetë, në këtë rast të thjeshtuar, transferimi i oksigjenit supozohet të jetë i ulët për të krijuar një zvogëlim domethënës në diametrin e flluskës. Flluska mban diametrin e saj fillestar d_i gjatë ngjitjes. Në këtë rast, seti i ekuacioneve është shumë i thjeshtë sepse të gjithë parametrat (diametër, shpejtësi,...) janë konstantë gjatë ngjitjes së flluskave. Çdo flluskë krijon një sipërfaqe të brendëshme $S_b = \pi d_i^2$, për lartësi të lëngut H, kohë ngjitjeje $t_b = H / v_b$. Sipërfaqa totale e brendëshme $A = r_b t_b \pi d_i^2 = r_b (H / v_b) \pi d_i^2$ e të gjitha flluskave në lëng lejon shprehjen e sipërfaqes së brendëshme specifike, në kolonë, referuar vëllimit të lëngut, $V_c = \pi (d_c / 2)^2 H$:

$$a = \frac{A}{V_C} = 4 r_b \frac{1}{v_b} \left(\frac{d_i}{d_c} \right)^2 \qquad \textbf{(4.9)}$$

Koefiçienti vëllimetrik $k_L a$ shprehet si më poshtë:

$$k_L a = k_L 4 r_b \frac{1}{v_b} \left(\frac{d_i}{d_c} \right)^2 \quad me \quad k_L = 10^{-4} m / s \qquad \textbf{(4.10)}$$

Rendimenti i oksigjeni të transferuar Y_{O_2} është raporti i "fluksit maksimal të oksigjenit të transferuar" ($= k_L a C^*_{O_2} V_C$) me "fluksin e oksigjenit që hyn nëpërmjet prurjes së gazit" dhe do të marrim:

$$Y_{O_2} = \frac{k_L a C^*_{O_2} V_C}{Q_G \frac{P_{O_2}}{Patm} \frac{1}{V_{mol}} M_{O_2}} = \frac{k_L}{Q_G} \frac{Patm V_{mol}}{M_{O_2} H_{O_2}} V_C \frac{r_b \frac{H}{v_b} \pi d_i^2}{V_c} \qquad \textbf{(4.11)}$$

Me:

$$C^*_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{H_{O_2}} = \frac{0.2 P_{atm}}{H_{O_2}} \qquad \textit{(Ligji i Henri në rastin e flluskave të ajrit)}$$

Duke përdorur ligjin e Stoks-it, gjendet nje rezultat i rëndësishëm dhe domethënës për shprehjen e rendimentit të oksigjenit të transferuar Y_{O_2} i cili paraqitet më poshtë:

$$Y_{O_2} = k_L \frac{18\mu P_{atm} V_{mol}}{M_{O_2} H_{O_2}} \frac{6}{g(\rho_L - \rho_G)} \frac{H}{d_i^3} \qquad \textbf{(4.12)}$$

Vihet re që shprehja e rendimentit nuk përfshin presionin parcial të oksigjenit në flluskë, por varet vetëm nga raporti "lartësi lëngu" me "kubin e diametrit fillestar të flluskës", $\frac{H}{d_i^3}$.

Figura 4.2 Paraqet varësinë e rendimentit të oksigjenit të tranferuar Y_{O_2} në lidhje me lartësinë e lëngut H, në lidhje me diametrin e flluskës, nga 200 në 600 µm.

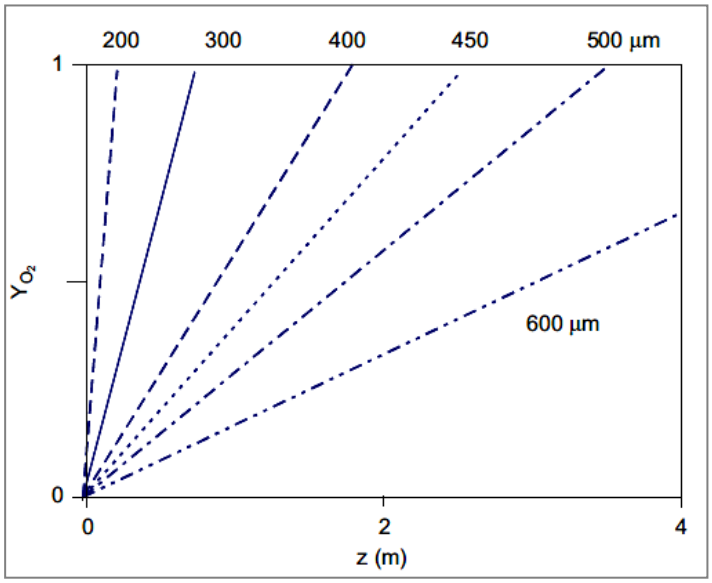


Figura 4.2 *Varësia e oksigjenit të transferuar në lidhje me lartësinë e lëngut dhe diametrin e flluskës. Oksigjenimi me mikro-flluska ajri, modeli i thjeshtuar, rendimenti i oksigjenit të transferuar në funksion të diametrit të flluskave*

Figura 4.2 gjithashtu tregon që rendimenti i oksigjenit të transferuar Y_{O_2} është shumë i ndjeshëm nga diametri i flluskave të gjeneruara (varësi kubike).

Është gjithashtu interesante të japim lartësinë H të lëngut që korrespondon me vlerën 1 të rendimentit të oksigjenit të transferuar Y_{O_2} (i përket totalit të transferuar), në varësi të diametrit të flluskës **(Fig. 4.3).**

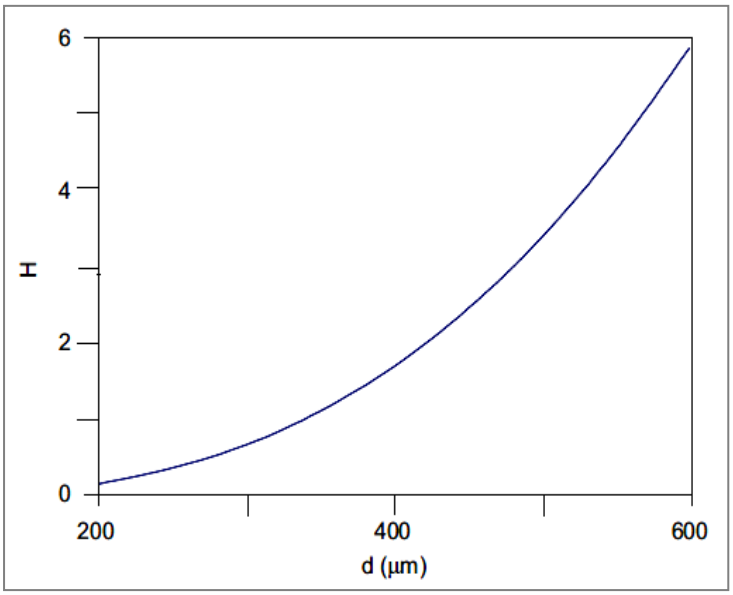


Figura 4.3. *Rendimenti i oksigjenit të tranferuar (Y_{O_2} = 1), në funksion të diametrit të flluskave. Oksigjenimi me mikro-flluska ajri, modeli i thjeshtuar, lartësia e lëngut korresponduese me totalin e oksigjenit të tranferuar.*

Rendimenti i oksigjenit të transferuar shfaqet më pas drejtpërdrejtë dhe vetëm në përpjestim me raportin "lartësi e lëngut" me "diametrin e poreve të difuzerit"

Në **Fig. 4.3**, vihet re që, në rastin e flluskave prej 200 µm, disa të dhjetat e cm është i mjaftueshëm për të transferuar të gjithë oksigjenin, ndërkohë kjo lartësi duhet të jetë 6 m për flluska 600 µm.

Duke futur diametrin e poreve të difuzerit d_o në lidhje me diametrin fillestar d_i të flluskës të gjetur nga ligji i Tate mund të merret një tjetër shprehje interesante i rendimentit të oksigjenit të transferuar Y_{O_2} :

$$Y_{O_2} = \frac{18\mu P_{atm} V_{mol}}{M_{O_2} H_{O_2} \sigma} k_L \frac{H}{d_0} \qquad \textbf{(4.13)}$$

4.3.1 Modeli i përgjithshëm me parametra të ndryshueshëm

Tashmë do të merret parasysh zvogëlimi i diametrit të flluskave, d, për shkak të transferimit të oksigjenit, Kjo ndikon në shpejtësinë e flluskës, v_b.
Nga diametri fillestar d_i i kësaj flluske në dalje të difuzerit, mund të llogaritet vëllimi i saj fillestar, $V_i = \pi d_i^3 / 6$, dhe numri fillestar i moleve në flluskë: $ni = V_i / V_{mol}$.

Për shkak të transferimit të oksigjenit në drejtim të fazës së lëngët, numri i moleve n në flluskë ulet përgjatë gjatësisë së kolonës, duke futur një varësi të vëllimit të flluskës V= $nV_{mol} = n(RT/ P_{atm})$,
Dhe kështu një reduktim i diametrit të flluskës, d, i cili është i lidhur me numrin total të moleve, n, në flluskë jepet nga ekuacioni i mëposhtëm:

$$d = \left(\frac{6V}{\pi}\right)^{1/3} = \left(\frac{6RT}{\pi P_{atm}}\right)^{1/3} n^{1/3} = \gamma n^{1/3} \qquad \left(\gamma = \left(\frac{6RT}{\pi P_{atm}}\right)^{1/3}\right) \qquad \textbf{(4.14)}$$

Në lëng, përqëndrimi i ngopjes së oksigjenit, varet nga presioni i pjesshëm i tij, P_{O_2}, në flluskë. P_{O_2} lidhet me fraksionin molar të okigjenit, y_{O_2}, brënda në flluskë ($P_{O_2} = y_{O_2} P_{atm}$) dhe y_{O_2} varet nga numri i moleve të oksigjenit të transferuar nga ekuacioni:

$$y_{O_2} = \frac{numri\ \ i\ \ moleve\ \ të\ \ oksigjenit\ \ në\ \ flluskë}{numrin\ \ total\ \ të\ \ moleve\ \ në\ \ flluskë} = \frac{n - n_{az}}{n} = 1 - \frac{n_{az}}{n} \qquad \textbf{(4.15)}$$

Ku: n_{az} i referohet numrit fillestar të moleve azot, të cilët mbeten konstant.

Vihet re që në këtë rast nuk meret parasysh varësia nga presioni hidrostatik, që do të thotë se ky model nuk është i përshtatur mirë për lartësi të ndryshme të kolonës së lëngut.

Modelimi bazohet kryesisht në ekuacionin diferencial i cili përshkruan rënien e numrit total të moleve, n, brënda në flluskë së bashku me ekuacionin e shpejtësisë së ngjitjes së flluskës, të dhënë nga ligji i Stoks-it.

Kujtojmë se kur përqëndrimi i oksigjenit në lëng supozohet të jetë zero, varësia në kohë e numrit total të moleve, n, në flluskë shkruhet si më poshtë:

$$\frac{dn}{dt} = -k_L \frac{(C^*_{O_2} - 0)}{M_{O_2}} \pi d^2 = -k_L \frac{y_{O_2} P_{atm}}{M_{O_2} H_{O_2}} \pi d^2 = -k_L \frac{P_{atm}}{M_{O_2} H_{O_2}} \pi \left(1 - \frac{n_{az}}{n}\right) d^2 \quad \textbf{(4.16)}$$

i cili jep:

$$\frac{dn}{dt} = \beta \left(1 - \frac{n_{az}}{n}\right) d^2; \qquad \beta = \left(-k_L \frac{P_{atm}}{M_{O_2} H_{O_2}} \pi\right) \quad \textbf{(4.17)}$$

Duke përdorur derivimin hapsirë- kohë, me $v_b = dz/dt = g(\rho_L - \rho_G)/(18\mu)d^2 = \alpha d^2$, marrim:

$$\frac{dn}{dz} = \frac{dn}{dt}\frac{dt}{dz} = \left[\beta \left(1 - \frac{n_{az}}{n}\right) d^2\right] \frac{1}{\frac{dz}{dt}} = \left[\beta \left(1 - \frac{n_{az}}{n}\right) d^2\right] \frac{1}{\alpha d^2} = \frac{\beta}{\alpha}\left(1 - \frac{n_{az}}{n}\right) \quad \textbf{(4.18)}$$

Integrimi i këtij ekuacioni, $\int_{n_i}^{n} dn/(1-(n_{az}/n)) = \int_0^z (\beta/\alpha) dz$, çon në gjetjen e pozicionit të flluskës në kolonë, z, diamtrin e saj, d, dhe shpejtësinë v_b, në lidhje me numrin total të moleve, n, brënda flluskës:

$$z(n) = \frac{\alpha}{\beta}\left[n - n_i + n_{az} \ln \frac{n_{az} - n}{n_{az} - n_i}\right] \quad \textbf{(4.19)}$$

$$d(n) = \gamma n^{1/3} \quad \textbf{(4.20)}$$

$$v_b(n) = \alpha \gamma^2 n^{2/3} \quad \textbf{(4.21)}$$

Rendimenti i oksigjenit të transferuar mund të shkruhet si:

$$Y_{O_2}(n) = \frac{numri\ \ i\ \ moleve\ \ të\ \ oksigjenit\ \ të\ \ transferuar}{numri\ \ \ fillestar\ \ i\ \ moleve\ \ oksigjen} = \frac{n_i - n}{n_i - n_{az}} \qquad \textbf{(4.22)}$$

Transferimi i oksigjenit është maksimal (Y_{O_2}=1) për një numër përfundimtar të përgjithshëm molesh brënda flluskës i barabartë me numrin fillestar të moleve azot, $n_{az.}$ Zbatimi i vlerave rënëse të n, nga n_i në n_{az}, lejon përcaktimin e varësisë së të gjithë parametrave përgjatë gjatësisë së kolonës, H.

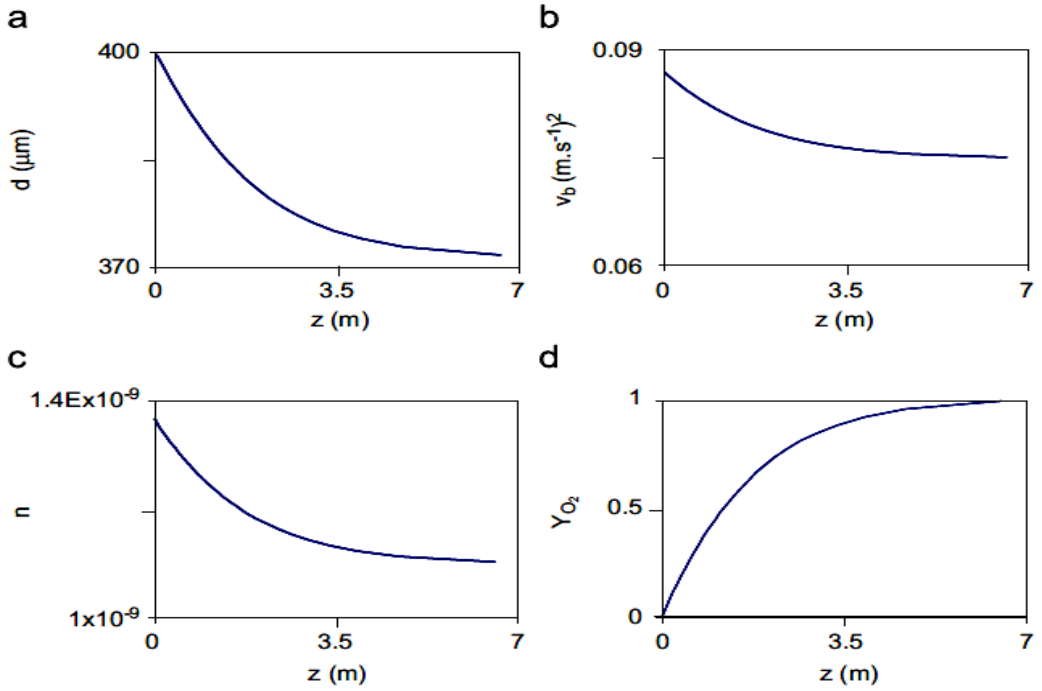


Figura.4.4 *Varësia e të gjithë parametrave përgjatë lartësisë së kolonës H*

Oksigjenimi me mikro-flluska ajri, modeli i përgjithshëm, zhvillimi i parametrave përgjatë gjatësisë së kolonës: (a) diametri i flluskave (b) shpejtësia e flluskave, (c) numri i moleve të gazit në flluskë dhe (d) rendimenti i oksigjenit të transferuar.

Fig. 4.4 a tregon që transferimi i oksigjenit zvogëlon diametrin e flluskës nga 400 në 370 μm, një vlerë përfundimtare e parashikuar korresponduese me diametrin e flluskës i

përbërë vetëm nga azoti fillestar. Në Fig. 4.4 d mund të shihet se rendimenti i oksigjenit të transferuar tenton drejt 1 vetëm për vlera relativisht të larta të lartësisë së kolonës H (rreth 6m).

4.3.2 Krahasimi i dy modeleve: Me variabla konstante dhe të ndryshueshëm

Dy modelet e mësipërm që përshkruajnë transferimin e oksigjenit gjatë ngjitjes së një flluske ajri përgjatë kolonës krahasohen më poshtë:

(a) *Modeli i thjeshtuar me parametra konstant:* Diametri i flluskave të ajrit nuk ndryshon dhe kështu shkalla e transferimit të oksigjenit në lëng në këtë parametër neglizhohet (**Fig. 4.5,** vijat me pika).

(b) *Modeli i përgjithshëm me parametra të ndryshueshëm:* Diametri i flluskave të ajrit ndryshon me transferimin e oksigjenit në lëng (**Fig. 4.5**, vija e pandërprerë).

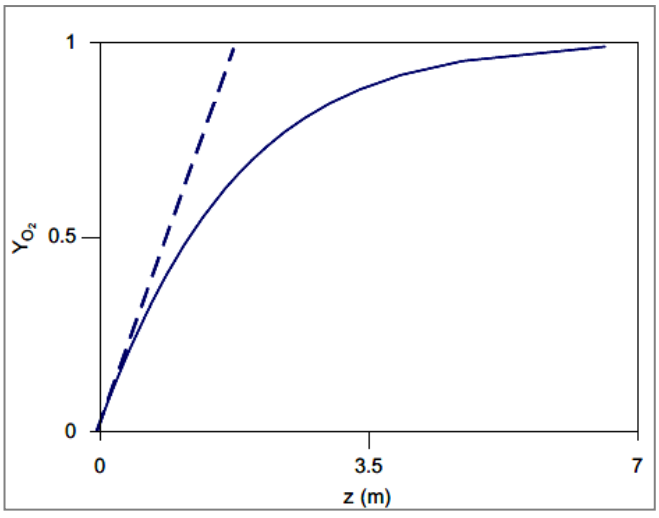


Fig. 4.5 *Krahasimi i modelit të thjeshtuar me atë të përgjithshëm*

Oksigjenimi me mikro-flluska ajri, rritja rendimentit të oksigjenit të transferuar përgjatë gjatësisë së kolonës, krahasimi i modelit të thjeshtuar (vija me pika) dhe modelit të përgjithsëm (vija e pandërprerë).

Në **Fig. 4.5**, mund të shihet që, përtej një rendimenti prej 30 % të oksigjenit të transferuar (i cili korrespondon me lartësinë rreth 0.8 m), modeli i thjeshtuar mbivlerëson transferimin.

4.4 Flluska oksigjeni të pastër të injektuara në një kolonë lëngu e cila nuk përmban gaz të tretur

Në këtë rast, ndryshimi i diametrit është domethënës meqënëse ai mund të ulet përfundimisht deri në zero. Ndryshimi i koefiçientit të transferimit të masës së lëngut, k_L, për diametër të flluskave që tenton në zero, nuk është shpjeguar akoma në literaturën shkencore, por hipotezat janë për një vlerë konstante të k_L në 10^{-4} m/ s. Sidoqoftë, ky përafrim nuk sjell ndryshime të mëdha.

Realisht, për një diametër që varion nga d_i në d_f, përgjegjës për një numër molesh oksigjen brenda flluskës që ndryshon nga n_i në n_f,.

Rendimenti i oksigjenit të transferuar, $Y_{O_2} = 1-(n_f / n_i)$, mund të shkruhet:

$$Y_{O_2} = 1-\left(\frac{d_f}{d_i}\right)^3 \qquad \textbf{(4.23)}$$

me përdorimin e: $n_i = \frac{\pi d_i^3}{6}\frac{P_{atm}}{RT}$ *dhe* $n_f = \frac{\pi d_f^3}{6}\frac{P_{atm}}{RT}$

Kështu, për një reduktim të diametrit nga 400 në 40 μm, arrihet një rendiment prej 0.999, që do të thotë se ajo që ndodh për diametra më të vegjël se 40 μm, ndikon në rezultat vetëm për 1/1000.

Krijimi i setit të ekuacioneve është i ngjashëm me rastin e mëparshëm (rasti i përgjithshëm i injektimit të një flluske ajri), megjithatë kemi një thjeshtim të problemit: në fakt, për llogaritjen e përqëndrimit me ngopje në lëng, presioni i pjesshëm i oksigjenit P_{O_2} në flluskat e oksigjenit të pastër mbetet i barabartë me presionin atmosferik P_{atm} duke neglizhuar varësinë e presionit hidrostatik ndërmjet fundit dhe fillimit të kolonës).

Kështu varësia e numrit total të moleve, n, në flluskë në varësi të kohës jepet, gjithmonë duke përdorur hipotezën e përqëndrimit zero të oksigjenit të tretur në fazën e lëngët:

$$\frac{dn}{dt} = -k_L \frac{(C^*_{O_2} - 0)}{M_{O_2}} \pi d^2 = -\beta d^2 \quad me \quad \beta = -k_L \frac{(C^*_{O_2} - 0)}{M_{O_2}} \pi \qquad \textbf{(4.24)}$$

Si më sipër, me shprehjen e varësisë së shpejtësisë së flluskës, $v_b = dz/dt = \alpha d^2$ i dhënë nga ligji i Stoks-it ($\alpha = (g(\rho_L - \rho_G)/18\mu)$), do të kemi:

$$\frac{dn}{dz} = \frac{dn}{dt}\frac{dt}{dz} = \beta d^2 \frac{1}{\alpha d^2} = \frac{\beta}{\alpha} \qquad \textbf{(4.25)}$$

Integrimi i ekuacionit: $\int_{n_i}^{n} dn = (\beta/\alpha)\int_0^z dz$ jep numrin total të moleve, n, në flluskë në varësi të pozicionit të tij, z:

$$n(z) = \frac{\beta}{\alpha} z + n_i \qquad (\beta \angle \mathrm{O}) \qquad \textbf{(4.26)}$$

Dhe si pasojë, diametri i saj $d (d = \gamma n^{1/3})$:

$$d(z) = \gamma \left(\frac{\beta}{\alpha} z + n_i \right)^{1/3} \qquad \textbf{(4.27)}$$

Shpejtësia, $v_b (v_b = \alpha d^2)$:

$$v_b(z) = \alpha \gamma^2 \left(\frac{\beta}{\alpha} z + n_i \right)^{2/3} \qquad \textbf{(4.28)}$$

Rendimenti i oksigjenit të transferuar mund të shprehet në varësi të numri total të moleve të transferuar, n, në flluskë:

$$Y_{O_2}(n) = \frac{n_i - n}{n_i} = \frac{\beta}{\alpha n_i} z \qquad \textbf{(4.29)}$$

Për një lartësi të kolonës H, Y_{O_2} mund të shkruhet si më poshtë:

$$Y_{O_2} = -\frac{\beta}{\alpha}\frac{H}{n_i} = -\frac{\beta}{\alpha \frac{\pi}{6}\frac{P_{atm}}{RT}}\frac{H}{d_i^3} \qquad \textbf{(4.30)}$$

Nga futja e diametrit të poreve d_o të difuzerit lidhur me diametrin fillestar d_i të një flluske nga ligji i Tate, rendimenti i oksigjenit të transferuar mund të shkruhet si më poshtë:

$$Y_{O_2} = -\frac{\beta}{\alpha \dfrac{\pi\sigma}{g(\rho_L - \rho_G)} \dfrac{P_{atm}}{RT}} \frac{H}{d_o} = \frac{18\mu k_L P V_{mol}}{\sigma M_{O_2} H_{O_2}} \frac{H}{d_o} \qquad \textbf{(4.31)}$$

Duke qenë se koefiçienti i transferimit të masës së lëngut, k_L, konsiderohet konstant, rendimenti i oksigjenit të transferuar, Y_{O_2}, varet drejtpërdrejtë vetëm nga raporti " lartësi lëngu" me " diametrin e poreve të difuzerit" .

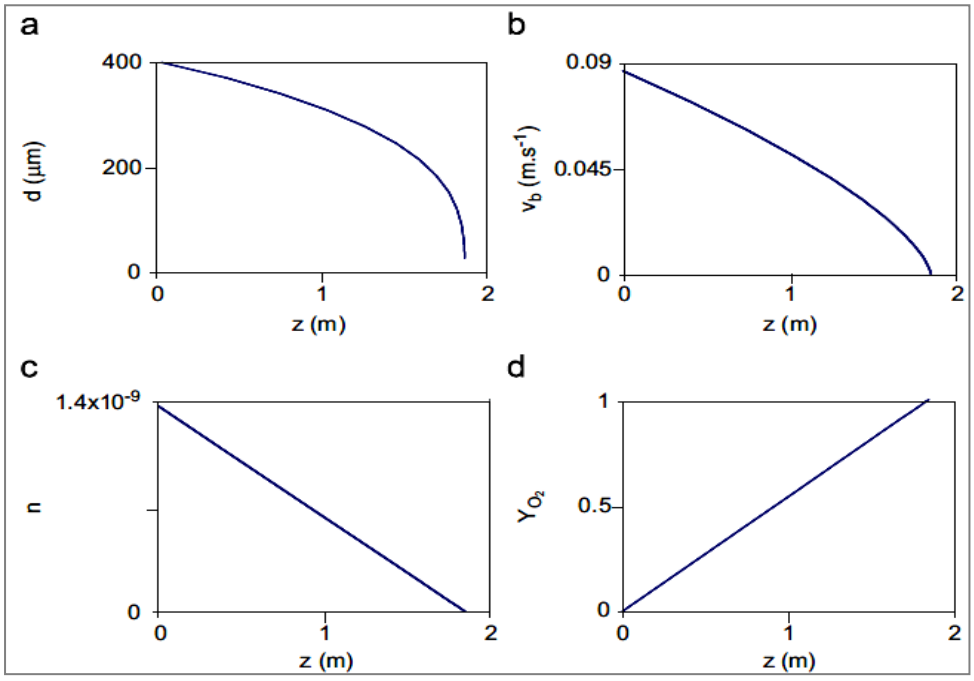


Figura 4.6 *Varësia e parametrave* (d, v_b, n, Y_{O_2}) *për flluskat e oksigjenit të pastër, të transferuar në një lëng. Oksigjenimi me mikro-flluska me oksigjen të pastër, evoluimi i parametrave përgjatë gjatësisë së kolonës: (a) diametri i flluskës, (b) shpejtësia e flluskës, (c) numri i moleve të gazit në flluskë dhe (d) rendimenti i oksigjenit të transferuar.*

Si përfundim mund të themi se ky ekuacion është i njëjtë me ekuacionin e përftuar për rastin e thjeshtuar të oksigjenit të transferuar për oksigjenin e transferuar nga një fluskë ajri. Në fakt, sasitë e oksigjenit të injektuar janë të ndryshme në varësi të gazit të injektuar, por rritja në përqëndrimin e ngopjes, kompensohet në mënyrë egzakte. Krahas kësaj, varësia e diametrit të flluskës, në rastin e injektimit të oksigjenit të pastër, nuk ka ndonjë ndikim sepse sistemi kompenson uljen e sipërfaqes së flluskës me zvoglimin e saj në të njëjtin proporcion.

Fig. 4.6 paraqet varësinë e parametrave (d, v_b, n, Y_{O_2}) për flluskat e oksigjenit të pastër, të transferuar në një lëng mesatar me kushte oprerimi të paraqitura në rastin e mësipërm.
Në Fig. 4.6d mund të shihet që, për një diametër fillestar të flluskave prej 400 µm, vlera 1 e oksigjenit të transferuar meret për një lartësi të lëngut prej afërsisht 1.8 m. Në fakt, kjo lartësi korrespondon me zhdukjen e flluskës, dhe në **Fig 4.6a,** diametri i flluskës tenton shumë shpejt drejt zeros në afërsi të kësaj lartësie. Gjithashtu, në **Fig. 4.6b**, profili i shpejtësisë shfaqet pothuajse linear, e cila mund të provojë përdorimin e një shpejtësie mesatare (në zonën e ekzistencës së flluskës) të barabartë me gjysmën e shpejtësisë fillestare.

Në studime më të hershme të realizuar nga *(Devatine et al., 2007),* ku përdoret një kolonë 2.5 m, rendimenti i oksigjenit të transferuar për oksigjenin e pastër u gjet 0.88.
Nga modeli i mësipërm, kjo vlerë është marrë duke përdorur një diametër fillestar flluske prej 465 µm. Nga ligji i Tate, ky diametër flluske korrespondon me një diametër të poreve të difuzerit 3 µm, i cili është i përafërt me vlerën aktuale të marrë nga prodhuesi *(AEB, 0.5 µm).*

4.5 HARTIMI I MODELIT FIZIK DHE MATEMATIK ME NGJASHMËRI PËR PROCESIN TONË TË PËRMIRËSUAR

Ky modelim kaloi përmes marrjes në konsideratë të kushteve tona enologjike të cilat janë të lidhura me përqëndrimin e përbërësve, dioksidin e karbonit të tretur në verë, përmbajtjen e komponentëve antioksidante e fenolike si dhe të parametrave fizike të lidhura me temperaturë dhe lartësinë e tankut e të tufës së flluskave që krijohet gjatë difuzimit.

4.5.1. Flluska oksigjeni të pastër të difuzuar në një kolonë lëngu e cila përmban dioksid karboni të tretur

Ky rast mundëson një kuptim më të mirë të procesit aktual të mikro-oksigjenimit të verës. Në fakt, gjatë fazës së fermentimit alkoolik, sasia e dioksidit të karbonit të tretur arrin zakonisht përqëndimin e ngopjes ($C^{*}_{CO_2}$ *= 1. 4 g/ L në 25* ^{0}*C, Perry dhe Green, 1977).* Ky përqëndrim zbret lehtësisht gjatë stadeve të ndryshme të përpunimit të verës, por ngopja arrihet përsësri në fund të fermentimit malolaktik.
Është vlerësuar se përqëndrimi i dioksidit të karbonit të tretur varion ndërmjet 0. 5 dhe 0.7 g/ L gjatë gjithë procesit të verë- bërjes. Ashtu siç u përmend në parathënie, kjo sasi e lartë e dioksidit të karbonit i siguron verë- bërësvë mbrojtje nga oksidimi; në fakt, në praktikë, dekarbonizimi i verës, është hapi i fundit para mbushjes së shisheve.

Ky rast trajtohet njëlloj si dy rastet e mësipërme të oksigjenimit (me ajër apo oksigjen të pastër), duke përdorur të njëjtat supozime si më sipër: një vlerë konstante për k_L, zbatimi i ligjit të Stokes, dhe përqëndrim i oksigjenit të tretur zero në fazën e lëngët.

Sidoqoftë le të bëjmë edhe tre supozime shtesë:
a. Për të përshkruar sjelljen hidrodinamike të flluskës, fluksi i oksigjenit të transferuar në drejtim të fazës së lëngët konsiderohet i papërfillshëm krahasuar me fluksin e dioksidit të karbonit të desorbuar në flluskë.

Këto hipoteza mbështeten mbi vlera shumë të ndryshme të tretshmërisë së këtyre dy gazeve (dioksidi i karbonit është 30- herë më i tretshëm se oksigjeni, kështu që fluksi i tij pritet të jetë 30- herë më me rëndësi). Në fakt, ky rast konsiderohet i ngjashëm me modelin e një flluske azoti në një kolonë lëngu që përmban dioksid karboni të tretur. Në pamje të parë, duket i habitshëm fakti që neglizhohet transferimi i oksigjenit, përderisa qëllimi i modelimit është përcaktimi sasior i tij, por do të shohim se kjo qasje kundër-intuitive është në të vërtetë e vlefshme.

b. Koefiçienti i transferimit të masës së lëngut, k_L, për dioksidin e karbonit merret përafërsisht sa k_L e oksigjenit, $k_L = 10^{-4}$ m/s. Kur është e nevojshme, mund të bëhet një vlerësim më i saktë duke marë parasysh se këto dy koefiçientë janë të lidhur nëpërmjet rrënjës katrore të inversit të raportit të koefiçientëve përkatës të difuzionit, bazuar në teorinë e depërtimit.

c. Përqëndrimi i dioksidit të karbonit të tretur në fazën e lëngët mbahet konstant gjatë ngjitjes së flluskave, për shkak të vëllimit të madh të lëngut krahasuar me vëllimin e flluskës.

Përqëndrimi i ngopjes së dioksidit të karbonit, në lëng, $C^*_{CO_2}$, varet nga presioni i pjesshëm i dioksidit të karbonit, $P_{CO_2} = y_{CO_2} P_{atm}$, në flluskë *(nga ligji i Henri)* ku fraksioni vëllimor i dioksidit të karbonit në flluskë, y_{CO_2}, varet nga numri i moleve të dioksidit të karbonit të futura në flluskë nëpërmjet desorbimit të tij nga lëngu. Do të marim:

$$y_{CO_2} = \frac{numri\ \ i\ \ moleve\ \ të\ \ dioksidit\ \ të\ \ karbonit}{numri\ \ total\ \ i\ \ moleve} = \frac{n - n_i}{n} = 1 - \frac{n_i}{n} \qquad \textbf{(4.32)}$$

Vetëm duke marrë në konsideratë, siç u tha më sipër, transferimin e dioksidit të karbonit, në varësi të kohës, të numrit total të moleve, n, brënda në flluskë, mund të shkruajmë:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k_L}{M_{CO_2}} \pi d^2 \left(C_{CO_2} - C^*_{CO_2} \right) = \frac{k_L}{M_{CO_2}} \pi d^2 \left(C_{CO_2} - \frac{y_{CO_2} P_{atm}}{H_{CO_2}} \right) \qquad \textbf{(4.33)}$$

i cili jep:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{k_L}{M_{CO_2}} \pi d^2 \left(C_{CO_2} - \frac{n - n_i}{n} \frac{P_{atm}}{H_{CO_2}} \right) = \beta \left(\frac{C_{CO_2}}{\frac{P_{atm}}{H_{CO_2}}} - \frac{n - n_i}{n} \right) d^2 \qquad \textbf{(4.34)}$$

me: $\beta = \frac{k_L P_{atm}}{H_{CO_2} M_{CO_2}} \pi$

Nga derivimi hapsirë- kohë, varësia e numrit total të moleve, n, në flluskë mund të shprehet në varësi të pozicionit të flluskës, z, në kolonë. Bëjmë veprimet si më poshtë:

$$\frac{dn}{dz} = \frac{dn}{dt} \frac{dt}{dz} = \beta \left(\frac{C_{CO_2}}{\frac{P_{atm}}{H_{CO_2}}} - \frac{n - n_i}{n} \right) d^2 \frac{1}{\alpha d^2} \qquad \textbf{(4.35)}$$

dhe me: $\frac{dt}{dz} = \alpha d^2 \qquad \alpha = \frac{g(\rho_L - \rho_G)}{18\mu}$

i cili jep: $\frac{dt}{dz} = \frac{\beta}{\alpha} \left[\phi + \frac{n_i}{n} \right] \qquad \varphi = \frac{C_{CO_2} H_{CO_2}}{P_{atm}} - 1 \qquad \textbf{(4.36)}$

Integrimi i ekuacionit: $\int_0^z dz = \int_{n_i}^{n} \frac{dn}{\frac{\beta}{\alpha} \left[\phi + \frac{n_i}{n} \right]}$

jep ndryshimin e parametrave në funksion të numrit total të moleve, n, në flluskë dhe rendiment:

$$z(n) = \frac{\alpha}{\beta\phi} \left[n - n_i - \frac{n_i}{\phi} \ln \frac{\phi n + n_i}{n_i (1 + \phi)} \right] \qquad \textbf{(4.37)}$$

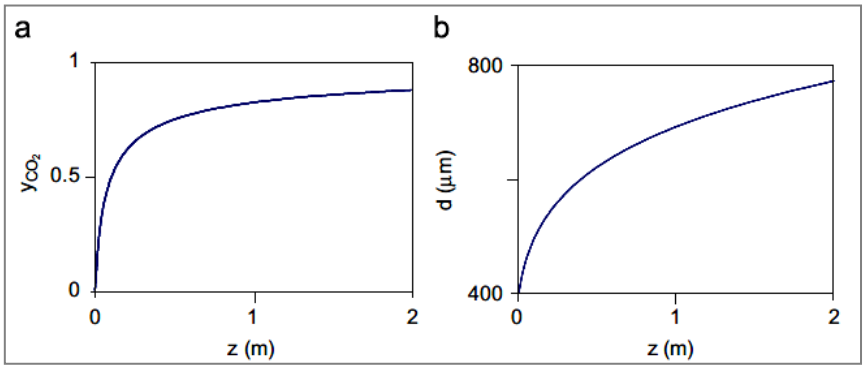


Fig. 4.7 *Efekti i hollimit të oksigjenit .Oksigjenimi i një lëngu që përmban dioksid karboni të tretur duke përdorur oksigjen të pastër, ndryshimi i parametrave përgjatë gjatësisë së kolonës. (a) rendimenti i transferimit të oksigjenit (b) diametri i fluksit*

Në **Fig 4.7.a** shihet që fluksi i desorbimit të dioksidit të karbonit në flluskë është domethënës, për shkak se fraksioni i tij molar në flluskë, y_{CO_2}, rritet nga 0 në 0.8 për një metër lartësi lëngu. Kjo shkakton një rritje në diametrin e flluskës me faktor 1. 75 **(Fig. 4. 7b).**

Nga këto ekuacione, të hartuara bazuar mbi hipotezën e neglizhimit të oksigjenit të transferuar, oksigjeni i transferuar mund të llogaritet, duke përdorur profilin e fraksionit molar të dioksidit të karbonit, përcaktuar nga modeli i mësipërm. Nga kjo mënyrë, merret parasysh efekti i hollimit të oksigjenit.

Kështu, varësia e numrit të moleve oksigjen, n_{O_2}, në flluskë, në varësi të kohës jepet nga:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = -\frac{k_L}{M_{O_2}}\pi(C^*_{O_2} - 0)d^2 \qquad \textbf{(4.38)}$$

ku $C^*_{O_2}$ është përqëndrimi i ngopjes për oksigjenin, i cili varet nga presioni i pjesshëm i oksigjenit, në flluskë. Më vonë kjo do të varet drejtpërdrejtë nga fraksioni molar i oksigjenit, $y_{O_2} = 1 - y_{CO_2}$, dhe kështu në futjen e dioksidit të karbonit në flluskë. Shprehja

e fraksionit molar të dioksidit të karbonit në flluskë, nxirret nga llogaritjet e mëparëshme (rasti i flluskës së azotit).

Varësia e numrit të moleve oksigjen, n_{O_2} , në flluskë jept si më poshtë:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = -\frac{k_L}{M_{O_2}} \pi d^2 \left[y_{O_2} \frac{P_{atm}}{H_{O_2}} - 0 \right] \qquad \textbf{(4.39)}$$

Me $y_{CO_2} = 1 - n_i / n$, jep:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = -\frac{k_L}{M_{O_2}} \frac{P_{atm}}{H_{CO_2}} \pi \left(\frac{n_i}{n} \right) d^2 = \frac{\varepsilon}{n} d^2 \qquad \left(\varepsilon = -\frac{k_L}{M_{O_2}} \frac{P_{atm}}{H_{CO_2}} \pi n_i \right) \qquad \textbf{(4.40)}$$

Është e rëndësishme shprehja i këtij ndryshimi në varësi të numrit total të moleve, n, në një flluskë, duke përdorur:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = \frac{dn_{O_2}}{dz} \frac{dz}{dn}$$

Me: $$\frac{dn_{O_2}}{dz} = \frac{dn_{O_2}}{dt} \frac{dt}{dz} = \frac{\varepsilon}{n} d^2 \frac{1}{\alpha d^2} = \frac{\varepsilon}{\alpha} \frac{1}{n} \qquad \textbf{(4.41)}$$

Derivimi dz/dn përftohet nga modelimet tona të mëparshme nga derivimi i ekuacionit z= f (n) duke përdorur ekuacionin **(4.37)** do të kemi:

$$\frac{dz}{dn} = \frac{\alpha}{\beta\phi} \left(1 - \frac{n_i}{\phi n + n_i} \right) \qquad \textbf{(4.42)}$$

i cili jep: $$\frac{dn_{O_2}}{dn} = \frac{\varepsilon}{\beta\phi} \left(\frac{1}{n} - \frac{n_i}{n(\phi n + n_i)} \right) \qquad \textbf{(4.43)}$$

Duke integruar ekuacionin:

$$\int_{n_i}^{n_{O_2}} dn_{O_2} = \int_{n_i}^{n} \frac{\varepsilon}{\beta\phi} \left(\frac{1}{n} - \frac{n_i}{n(\phi n + n_i)} \right) dn$$

$$\int_{n_i}^{n_{O_2}} dn_{O_2} = \int_{n_i}^{n} \frac{\varepsilon}{\beta\phi}\left(\frac{1}{n} - \frac{n_i}{n(\phi n + n_i)}\right) dn \Rightarrow \textit{gjejmë emërues sin e përbashkët:}$$

$$\int_{n_i}^{n} \frac{\varepsilon}{\beta\phi}\left(\frac{\phi n + n_i - n_i}{n(\phi n + n_i)}\right) dn = \int_{n_i}^{n} \frac{\varepsilon}{\beta\phi} \frac{\phi n dn}{n(\phi n + n_i)} \Rightarrow \textit{pasi bëjmë thjeshtimet e nevojshme:}$$

$$= \frac{\varepsilon}{\beta}\int_{n_i}^{n} \frac{dn}{\phi n + n_i} \Rightarrow \textit{kemi integral të formës:} \int \frac{dx}{ax+b} = \frac{1}{a}\ln|ax+b| \quad \textit{ku: } a = \phi; b = n_i dhe x = n$$

$$\Rightarrow \frac{\varepsilon}{\beta}\frac{1}{\phi}\left[\ln|\phi n + n_i|\right]\Big|_{n_i}^{n} = \frac{\varepsilon}{\beta\phi}\ln\left|\frac{\phi n + n_i}{\phi n_i + n_i}\right|$$

$$\text{Pra nxorrëm:} \int_{n_i}^{n} \frac{\varepsilon}{\beta\phi}\left(\frac{1}{n} - \frac{n_i}{n(\phi n + n_i)}\right) dn = \frac{\varepsilon}{\beta\phi}\ln\left|\frac{\phi n + n_i}{\phi n_i + n_i}\right| = n_{O_2} - n_i$$

Do të kemi: $$n_{O_2} - n_i = \frac{\varepsilon}{\beta\varphi}\ln\frac{\varphi n + n_i}{\varphi n_i + n_i} \qquad \textbf{(4.44)}$$

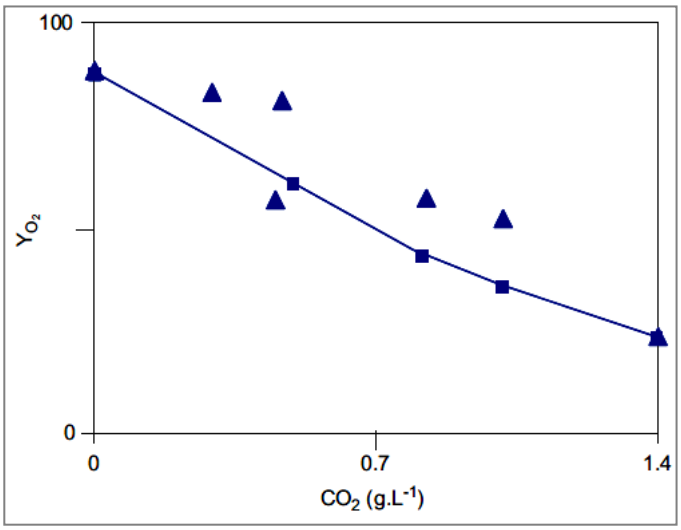


Fig. 4.8 *Ndryshimi i rendimentit maksimal të oksigjenit të tranferuar*

Oksigjenimi i një lëngu që përmban dioksid karboni të tretur duke përdorur oksigjen të pastër, ndryshimi i rendimentit të transferimit të oksigjenit në varësi të përqëndrimit të dioksidit të karbonit, krahasuar me eksperimentet (pikat) dhe modelimin (vija e pandërprerë).

Rendimenti i oksigjenit të transferuar mund të shkruhet si:

$$Y_{O_2}(n) = \frac{n_i - n_{o_2}}{n_i} = -\frac{\varepsilon}{\beta\varphi n_i}\ln\frac{\varphi n + n_i}{\varphi n_i + n_i} = \frac{M_{CO_2}}{M_{O_2}}\frac{H_{CO_2}}{H_{O_2}}\ln\frac{\varphi n + n_i}{\varphi n_i + n_i} \qquad \textbf{(4.45)}$$

Me: $\varphi = (C_{CO_2} H_{CO_2} / P_{atm}) - 1$

Këto rezultate mund të krahasohen tashmë me rezultatet e mëparshme eksperimentale (Devatine et al., 2007) të marra në një kolonë me lartësi 2.5 m **.**

Ndajme var*iablat dhe* int*egrojme*:

$dn = \frac{\beta}{\alpha}\left(1 - \frac{n_{az}}{n}\right)dz \Rightarrow \frac{\alpha}{\beta}\frac{1}{\left(1 - \frac{n_{az}}{n}\right)}dn$ *emeruesi i perbashket ne thyesen e dyte eshte n,*

Pas kryerjes se veprimeve do te kemi:

$\frac{\alpha}{\beta}\frac{ndn}{(n - n_{az})} = dz$ *vendosim kufijte e* int*egrimit*:

$$\int_{ni}^{n}\frac{\alpha}{\beta}\frac{ndn}{(n - n_{az})} = \int_{0}^{z} dz \Rightarrow \frac{\alpha}{\beta}\int_{ni}^{n}\frac{ndn}{(n - n_{az})} = z \quad \boxed{n_{az} = c^t}$$

Integrali: $\int_{ni}^{n}\frac{ndn}{(n - n_{az})}$ *eshte i formes*: $\frac{xdx}{ax + b}$ *ku*: $x = n; a = 1; b = -1$

$$\Rightarrow \boxed{\int\frac{xdx}{ax + b} = x - \frac{b}{a^2}\ln|ax + b|}$$

*Bazuar ne s*tan*dartin me siper* int*egrali yne do te kete formen*:

$$\frac{\alpha}{\beta}\int_{ni}^{n}\frac{ndn}{(n - n_{az})} = \frac{\alpha}{\beta}\left[n - (-n_{az})\ln|n - n_{az}|\right]\Big|_{n_i}^{n}$$

$$= \frac{\alpha}{\beta}\left[n - n_i + n_{az}\{\ln|n - n_{az}| - \ln|n_i - n_{az}|\right] = \frac{\alpha}{\beta}\left[n - n_i + n_{az}\ln\frac{|n - n_{az}|}{|n_i - n_{az}|}\right]$$

Pr*a sic shihet nxorrem ekuacionin*(4.44):

$$\boxed{z(n) = \frac{\alpha}{\beta}\left[n - n_i + n_{az}\ln\frac{|n - n_{az}|}{|n_i - n_{az}|}\right]}$$

Në **Fig.4.8** paraqitet ndryshimi i rendimentit maksimal të oksigjenit të transferuar (llogaritur për vlera eksperimentale të k_La dhe duke futur përqëndrimin e oksigjenit në lëng të barabartë me 0) në varësi të përqëndrimit të dioksidit të karbonit të tretur. Duke përdorur vlerën e përshtatshme prej 465 µm për diametrin fillestar d_i, vlerat e rendimentit të oksigjenit të transferuar në prani të dioksidit të karbonit të tretur llogariten nga ekuacioni 40, për vlera të dioksidit të karbinit të tretur më të mëdha se 500 mgL^{-1}, në lidhje me hipotezën e transferimit më të spikatur të dioksidit të karbonit.

Në **Fig. 4.8** gjëndet një koordinim i mirë ndërmjet eksperimenteve dhe modelit. Kjo përforcon vlefshmërinë e përafrimit tonë kundra-intuitiv, ku efekti i hollimi i shkaktuar nga veprimi i njëkohshëm i desorbimit të dioksidit të karbonit, llogaritet nga një model i cili nuk mer parasysh oksigjenin e transferuar.

4.5.1.1 Madhësia e flluskës

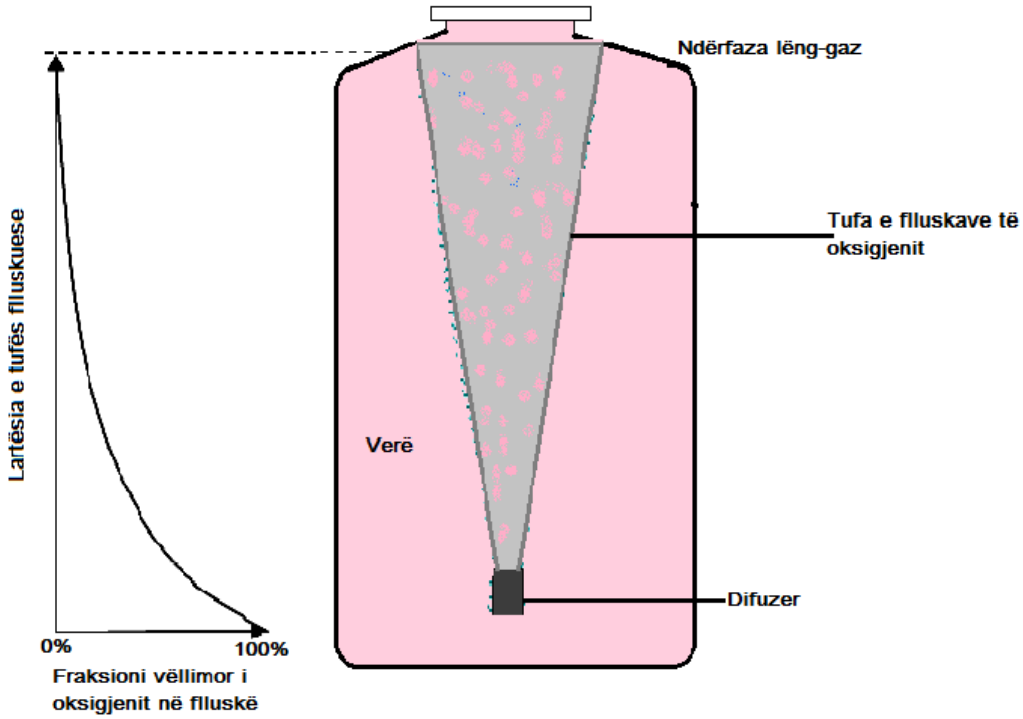


Figura 4.9 *Paraqitja skematike e sistemit mikro-flluskues për dozimin e oksigjenit përmes një shpërhapësi (difuzeri).*

Një parametër i rëndësishëm në ecurinë e transferimit të masës të një tufe flluskuese është edhe diametri i flluskës. Shkalla e shpërndarjes se oksigjenit nga flluska në verë mund të ndikohet nga (k_L) koeficienti i transferimit të masës, dhe zona specifike interfaciale e kontaktit të oksigjenit të tretur në anën e faqes së lagur të flluskës përcaktohet si raporti i sipërfaqes totalë të kontaktit midis flluskave ndaj vëllimit të verës.

Në figurën 4.10 është paraqitur skematikisht fenomeni i transferimit të masës së Oksigjenit dhe CO_2 në kufirin ndarës Oksigjen (ose Ajër) dhe tretësirë e verës në fermentim. Natyrisht që ekuacionet që tregojnë mbartjen shprehin ndryshimin në kohë të përqëndrimit të Oksigjenit dhe CO_2 respektivisht në të dy anët e kufirin ndarës gaz/lëng do të kenë formën standarte: $\frac{dC_{O_2}}{dt} = -K_L a\left(C^*_{O_2,w} - C_{O_2,w}\right)$ për Oksigjenin dhe $\frac{dC_{CO_2}}{dt} = K_L a\left(C_{CO_2,w} - C^*_{CO_2,w}\right)$ për Gazin Karbonik gjë që shpjegon më së miri transferimin e masës dhe efektin e kushteve fillestare dhe kufitare për zgjidhjen e ekuacioneve të modelit matematik për këtë proces.

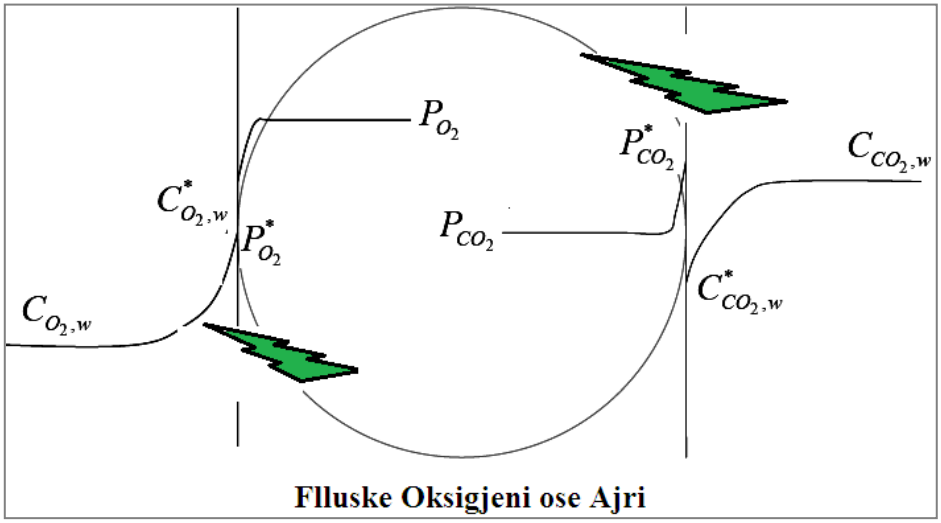
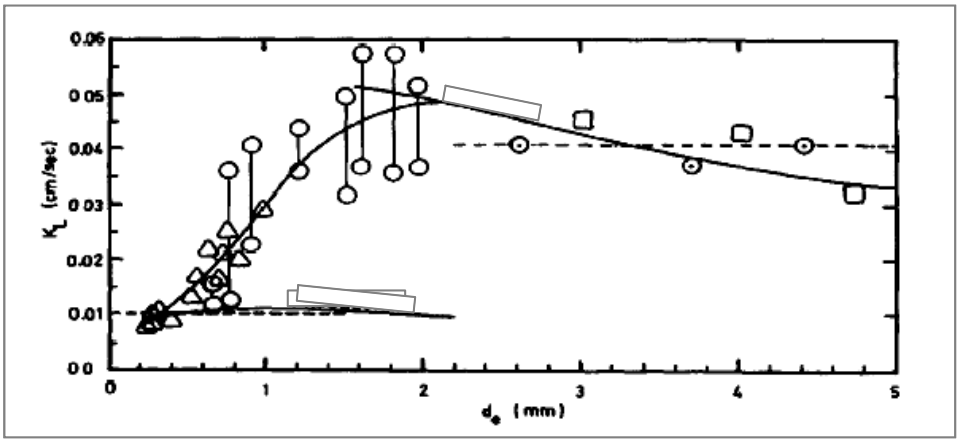


Figura 4.10 *Paraqitja skematike e transferimit të masës në zonën e sipërfaqes së kontaktit midis flluskave dhe lëngut.*

Marrëdhënia midis zonës së kontaktit midis flluskave dhe madhësisë së flluskës është e qartë, flluska të vogla sjellin një vlerë më të madhe të (a) dhe e anasjellta, për një vëllim të caktuar të fazës së lënget. k_L është gjithashtu e lidhur fort me madhësinë e flluskës, siç tregohet në figurën (4.10):

Flluskat me diameter poshtë 150μm sillen si sfera të ngurta (dmth nuk kemi qarkullim në brëndësi të fazës së gazit pra brënda flluskës dhe kLa tregon një varësi të dobët për këtë diametër të fluskës.



Figurë 4.11 *Vlerat e matura të koeficientint të transferimit të masës (k_La) kundrejt diametrit të flluskës (de) për shpërhapjen e O_2 në ujë të pastër.*

Vlerat e k_La mes 2 mm dhe 5 mm mund të shpjegohen duke përdorur teorinë e depërtimit (Higbie 1935), ku atmosfera e brëndshme lejohet të qarkullojë duke çuar në një koeficient më të madh të transferimit të masës.

Midis vlerave të diametrit 150μm dhe 2mm ka një rritje proporcionale të k_L.

Flluskat me diameter mbi 5 mm karakterizohen nga sipërfaqe shumë të deformuara nga kontakti midis faqeve të tyre dhe si rezultat k_La është e vështirë për t'u parashikuar.

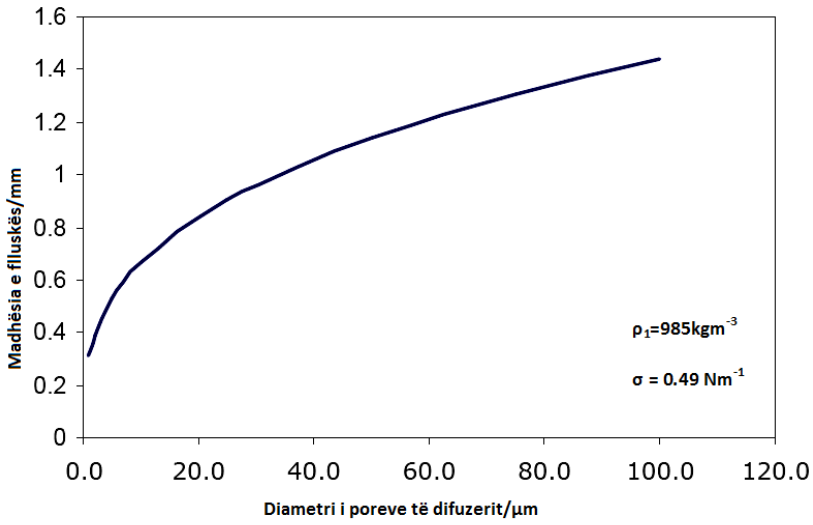


Figura 4.12 *Varësia e diametrit të fluskës si funksion i diametrit të grykës së difuserit për 12% v / v etanol, përshtatur nga (Gaddis dhe Vogelpohl 1986).*

4.5.1.2. Përcaktimi i madhësisë së flluskës.

Madhësia e flluskës është e lidhur ngushtë me regjimin e rrjedhjes që është funksion i diametrit të grykës së shpërhapësit (difuzerit) me tensionin sipërfaqësor (s) vlera e të cilit është funksion i shpejtësisë së gazit.

Në mikro-oksigjenim grykat e shpërhapësit janë zakonisht të rendit të 1-10 µm dhe japin një gamë të diametrit të flluskës (në difuser) mes 310 dhe 670 µm. Ka edhe përdorime të difuzereve me përmasa të rendit me të vogël se 0.5 mikronë të cilat gjenerojne diametër flluske disa here më të vogël.

Natyrisht diametri i flluskës do të ndryshojë pasi flluska ngrihet përmes tufës duke u kombinuar me efekte të presionit hidrostatik, desorbimin e oksigjenit dhe absorbimin e CO_2, H_2O dhe avujt e etanolit.

4.5.1.3 Rritja e shpejtësisë fundore (në pjesën e sipërme)

Një flluskë e lëshuar nga gryka e një difuzeri fillimisht do të përshpejtojë duke u ngjitur nëpër një kolonë të lëngshme derisa forca tërheqëse e sipërfaqes së flluskës të zvogëlohet. Në këtë pikë flluska duhet të ketë arritur në pjesën fundore. Shpejtësia e flluskave është e rëndësishme për efikasitetin e përgjithshëm të gazimit. Kjo përcakton sasinë e kohës që ka flluska për të qëndruar në kolonë deri sa të dalë në sipërfaqe të lirë. Rritja e shpejtësisë në pjesën e sipërme është e lidhur ngushtë me madhësinë e flluskës dhe tensionin sipërfaqësor. Figura 4.13 tregon marrëdhënien e treguar duke përdorur një model të zhvilluar nga Jamialahmadi, Dega et al. 1994.

4.5.1.4 Madhësia optimale e flluskës

Një mënyrë për përcaktimin e efikasitetit të oksigjenimit të një tufe flluskuese (me difuzer në një thellësi të caktuar) është përcaktimi i diametrit fillestar të flluskave i tillë që kur ato të arrijnë në sipërfaqe të kenë humbur një pjesë të caktuar të oksigjenit në verë (p.sh. 99%). Nëse flluskat janë shumë të mëdha nuk do të ketë kohë të mjaftueshme për të ndodhur transferimin i oksigjenit. Anasjelltas, nëse flluskat janë shumë të vogla oksigjeni do të shpërndahet në afërsi të difuseri duke reduktuar shpërndarjen hapësinore të oksigjenit.

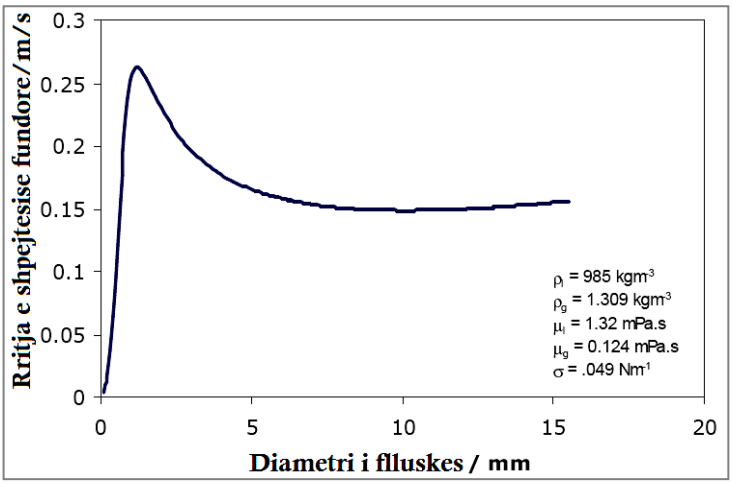


Figura 4.13 *Rritja e shpejtësisë fundore si funksion i diametrit të flluskës, bazuar në modelin e zhvilluar nga (Jamialahmadi, Deges et al.,1994).*

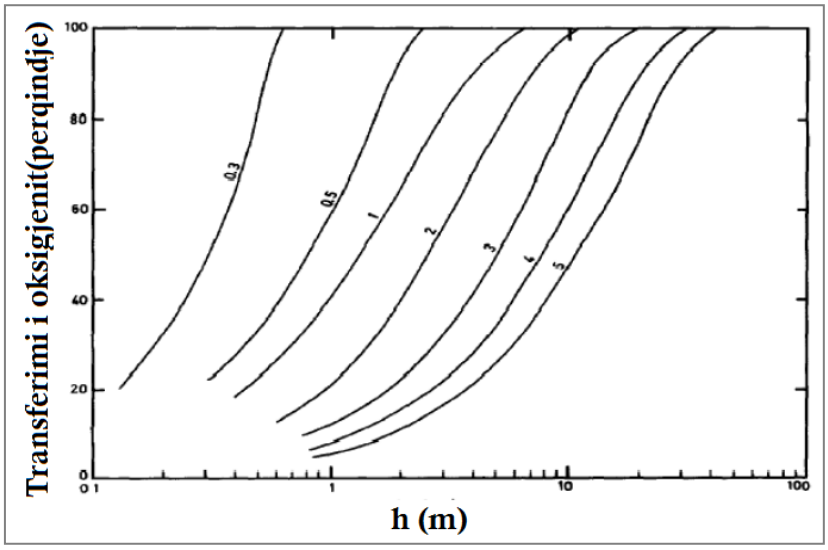


Figura 4.14 *Përqindja e O_2 të transferuar nga flluskat që përmbajnë O_2 të lëshuara në thellësi të ndryshme nga sipërfaqja e ujit (të pastër) të lëngët. Lakoret janë për diametra të ndryshme të flluskës fillestare (mm).*

(Motarjemi dhe Jameson 1978) përdorën këtë metodë për të zhvilluar një varg lakoresh të paraqitura në figurën (4.14) të cilat janë të verifikuara eksperimentalisht. Këto lakore të sakta paraqesin diametër të ndryshëm të flluskës me thellësitë përkatëse dhe ndryshimet që rezultojnë në rritje të shpejtësisë fundore.

Për një madhësi fillestare të flluskës prej 0,3 mm i gjithë oksigjeni do të shpërndahet në hapsirën e lëngët në një distance prej rreth 0.65 m. Gjithashtu duhet të theksohet se këto lakore janë zhvilluar për oksigjen dhe ujë të pastër dhe ka gjasa të jenë të përshtatshme edhe për verën.

Efekti i etanolit në k_La (koefiçienti i transferimit të masës) dhe madhësia e flluskës është diskutuar më poshtë.

4.6 REZULTATE TE NJEHSIMEVE TE PROCESIT (KRYERJA E LLOGARITJEVE ME PARAMETRA TE NJOHUR DHE BALLAFAQIMI ME REZULTATE NGA MODELE TE TJERA)

4.6.1 Zhvillimi i modelit

Faza Diskrete që drejton ekuacionet

Ky model supozon se flluskat janë sferike, arsyetim i cili është i llogjikshëm duke pasur parasysh diametrin e vogël të tyre. Forca totale që vepron në një flluskë të paqëndrueshme në ngjitje, që rrjedh në një fushë të lëngët jo uniforme përbëhet nga kontributet e veçanta të këtyre forcave: gradientit të presionit, forca tërheqëse, ajo virtuale e masës, forca gravitacionale dhe ajo ngjitëse.

$$\mathbf{F}_G + \mathbf{F}_P = \rho_g V_b \mathbf{g} - V_b \nabla P \qquad \textbf{(4.46)}$$

Pastaj nxitimi i flluskës mund të llogaritet thjesht nga aplikimi i balancës së forcave të flluskës:

$$m_b \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{F}_{Total} - \left(\rho_b \frac{dV_b}{dt} \right) \mathbf{v} \qquad \textbf{(4.47)}$$

Ku termi i dytë në ekuacionin (5.2) merr parasysh ndryshimet për shkak të transferimit të masës.

Forca gravitacionale dhe forca ngjitëse e presionit të fushës.

Kjo është një shprehje e përgjithshme për forcat që veprojnë mbi flluskë për shkak të gradientit të presionit të fazës së lëngët. Kjo forcë përfshin forcën zhvendosëse të Arkimedit, forcat inerciale dhe viskozitetin.

$$\mathbf{F}_G + \mathbf{F}_P = \rho_g V_b \mathbf{g} - V_b \nabla P \qquad \textbf{(4.48)}$$

Forca tërheqëse

Flluska duke lëvizur me një shpejtësi konstante nëpër një fushë rrjedhje uniforme përjeton një forcë tërheqëse që ushtrohet nga lëngu çka bën që flluska të lëvizë dhe të ngjitet sipër. Eksperimenti ka treguar se forca tërheqëse është proporcionale me shpejtësinë e rrëshqitjes midis fazave ashtu siç përshkruhet në ekuacionin (4.49):

$$\mathbf{F}_{Drag} = -\frac{1}{2} C_{Drag} \rho_l \pi r_b^2 \left| \mathbf{v} - \mathbf{u} \right| (\mathbf{v} - \mathbf{u}) \qquad \textbf{(4.49)}$$

Koefiçienti tërheqës C_{Drag} varet nga regjimi i rrjedhjes. Për sferat e ngurta Regjimi i rrjedhjes mund të jepet si;

$$C_{Drag} = \begin{cases} \frac{24}{\mathrm{Re}_b}\left(1+\frac{3}{16}\mathrm{Re}_b\right) & \mathrm{Re}_b \le 0.01 \\ \frac{24}{\mathrm{Re}_b}\left(1+0.1315\,\mathrm{Re}_b^{(0.82-0.05\log_{10}\mathrm{Re}_b)}\right) & 0.01 < \mathrm{Re}_b \le 20 \\ \frac{24}{\mathrm{Re}_b}\left(1+0.1935\,\mathrm{Re}_b^{0.6305}\right) & 20 < \mathrm{Re}_b \le 260 \end{cases} \quad \textbf{(4.50)}$$

Ku: $$\mathrm{Re}_b = \frac{2r_b\rho_l|\mathbf{v}-\mathbf{u}|}{\mu_l} \quad \textbf{(4.51)}$$

Forca ngjitëse

Flluskat në ngritje në një fushë jo-uniforme të rrjedhjes së lëngët përjetojnë një forcë ngjitëse për shkak të rrëshqitjes në fazën e lëngët. Forca tërheqëse rrjedh si varësi e shpejtësisë rrëshqitëse ndërmjet fazave dhe nga derdhja me shpejtësi e fushës së lëngët.

Nëse shpejtësia e flluskimit është më e madhe se shpejtësia e lëngut forca ngjitëse priret të ruajë zonën e shpejtësisë më të ulët të lëngut. Anasjelltas, nëse flluska lëviz me një shpejtësi më të ulët se sa e lëngut, forca ngjitëse është e drejtuar drejt zonës së shpejtësisë së lartë.
Matematikisht forca ngjitëse mund të shprehet si:

$$F_{Lift} = -C_L\rho_l V_b\left[(\mathbf{v}-\mathbf{u})\times\nabla\times\mathbf{u}\right] \quad \textbf{(4.52)}$$

Koefiçienti i forcës ngjitëse është marrë zakonisht 0.5.

Forca virtuale e masës

Forca virtuale e masës mund të konsiderohet si një rezistencë ndaj nxitimit të flluskës. Kjo forcë është në përpjestim të drejtë me diferencën mes nxitimit të lëngut dhe flluskës dhe mund të shprehet si:

$$F_{VM} = -C_{VM}\rho_l V_b\left(\frac{d\mathbf{v}}{dt}-\frac{\mathrm{D}\mathbf{u}}{\mathrm{D}t}\right) \quad \textbf{(4.53)}$$

Ku operatori Du / Dt tregon derivatin substancial apo material të forcës virtuale të masës. Koefiçienti virtual i masës merret CVM = 0.5.

Mardhënia e drejtpërdrejtë flluskë-flluskë.

Për të kuptuar dhe menaxhuar bashkëveprimin flluskë-flluskë dhe flluskë-paret janë zhvilluar shumë modele të sofistikuara. Këto janë jashtëzakonisht të rëndësishme në tufat flluskuese me shpejtësi specifike të lartë të gazit. Pretendohet se për fraksione të vëllimit të flluskës nën 1 x 10^{-3} bashkëveprimet flluskë-flluskë janë më pak të rëndësishme për saktësinë e modelimit.

Edhe me simulimet maksimale të rrjedhjes së gazit të përshkruara në këtë kapitull, vëllimet e fraksioneve të flluskës në difuzer janë pak më të madha se 1 x 10^{-4}, prandaj bashkëveprimet flluskë-flluskë janë të injoruara në këtë model.

Ekuacionet drejtuese të fazës së vazhdueshmërisë

Hidrodinamika e fazës së lëngët (verës) përshkruhet nga mesatarja e vëllimeve të ekuacioneve Navier-Stokes.

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_l \rho_l\right)+\nabla\cdot\varepsilon_l\rho_l\mathbf{u}=\left(j_{b\to l}-j_{l\to b}\right) \tag{4.54}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_l \rho_l\mathbf{u}\right)+\nabla\cdot\varepsilon_l\rho_l\mathbf{u}\mathbf{u}=-\varepsilon_l\nabla P-\varepsilon_l\tau_l+\varepsilon_l\rho_l\mathbf{g}+\phi \tag{4.55}$$

Supozohet se lëngu sillet si një lëng Njutonian, gjithashtu viskoziteti merret zero për të gjitha simulimet. Tensioni i viskozitetit mund të jepet:

$$\tau_l=\mu\left[\left(\nabla\mathbf{u}\right)+\left(\nabla\mathbf{u}\right)^T-\frac{2}{3}\mathbf{I}\left(\nabla\cdot\mathbf{u}\right)\right] \tag{4.56}$$

Për shkak të shpejtësive shumë të ulëta të gazit rrjedhja është supozuar të jetë laminare dhe viskoziteti të merret si konstant në të gjithë fushën.

Ekuacionet drejtuese të transportit të masës

Transportimi i oksigjenit mund të ndahet në dy faza të ndryshme. Së pari, transferimi i masës së gaztë së oksigjenit ndërmjet fazave nga flluska në verë (dhe lëvizja e lëndëve të tjera të tretura nga faza e lëngut në flluskë - p.sh. CO_2). Për një flluskë të pangjeshur, ekuacioni i bilancit të masës mund të shkruhet si:

$$\rho_b\frac{dV_b}{dt}=j_{l\to b}-j_{b\to l} \tag{4.57}$$

Transferimi i masës ndërmjet fazave nga flluska në fazë të lëngët (dhe anasjelltas) nxitet nga gradienti i përqëndrimit. Shkalla e transferimit të masës të ndonjë specie të veçantë j mund të shkruhet kështu :

$$j_b = \mathrm{k}_L a_b \left(c_l^* - c_l \right) \tag{4.58}$$

Ku a_b është sipërfaqja sferike e flluskës dhe k_L është koefiçienti i përgjithshëm i transferimit të masës. Indeksi i sipërm * (përdorur në pjesën e parë të përqëndrimit) tregon përqëndrimin e ndërfazës së lëngët.

Nëse në flluskë është i njohur përqëndrimi i lëndës së tretur, përqëndrimi i ndërfazës së lëngët (në ekuilibër) mund të përcaktohet duke përdorur ligjin e Henrit, si:

$$c_l^* = \frac{c_G}{H} \tag{4.59}$$

Koefiçienti i transferimit të masës mund të përcaktohet duke përdorur një lidhje të përbashkët ndërmjet flluskës dhe fushës së fluksit të lëvizjes:

$$Sh = 2 + 0.6425(\mathrm{Re}\, Sc)^{1/2} \tag{4.60}$$

Ku Sh është numri Sherwood dhe Sc numri Schmidt.

Pjesa e dytë e problemit të transferimit të masës është shpërndarja e oksigjenit të tretur në të gjithë vëllimin e verës. Kjo mund të përshkruhet duke përdorur ekuacionin skalar të transportit (ekuacioni i konveksion-difuzionit) i cili jepet si:

$$\frac{\partial}{\partial t}\left(\varepsilon_l c_{O_2} \right) + \nabla \cdot \left(\varepsilon_l c_{O_2} \mathbf{u} \right) = \nabla \cdot \left[\Gamma \nabla \left(\varepsilon_l c_{O_2} \right) \right] + S_L + S_D \tag{4.61}$$

Ku CO_2 është përqëndrimi i oksigjenit të tretur, $\varepsilon_1 C_{O2}$ është koefiçienti i difuzionit për oksigjenin në sistemin e verës, S_L është termi që llogarit masën e shpërbërjes së oksigjenit në flluska (nga ekuacioni (4.61) dhe S_D është termi që llogarit konsumin e oksigjenit në verë nga reaksionet kimike.

4.6.2 Hidrodinamika e procesit

Një rrjet kartezian tre-dimensional përdoret për të siguruar stabilitetin numerik. Të gjithë termat e gjendjes së ekuacionit janë zgjidhur në mënyrë esplicite (të qartë), përveç kushteve të gradientit, të presionit të cilat janë zgjidhur në mënyrë te nënkuptuar (implicite). Masa e tretur e fazës së gazit ana e djathtë e ekuacionit (4.61) është neglizhuar për shkak të dallimit të madh të densitetit mes fazës së lëngët dhe fazës së gazit pasi kontribuon shumë pak në masën e fazës së lëngët (verës).

Transporti i oksigjenit të tretur dhe ekuacioni i reaksionit kimik

Të gjithë termat e ekuacionit të transportit (4.61) janë zgjidhur në mënyrë të nënkuptuar (implicite), me përjashtim të termit (S_L), i cili është zgjidhur në mënyrë eksplicite. Termi (S_D) i ekuacionit (4.61) është përcaktuar eksperimentalisht siç do të diskutohet më poshtë. Edhe pse kjo jep ndonjë gabim të vogël në matjen e difuzionit, metoda siguron stabilitet numerik.

Për një modelim paraprak realizojmë një njehsim paraprak të procesit me parametra të njohur nga aplikimi ynë eksperimental dhe industrial të bazuar në të dhënat e tabelave të mëposhtme:

Tabela 4.1 *Kushtet operuese për sistemin e aplikimit eksperimental*

Diametri fillestar i flluskës	d_i	0.37 μm
Temperatura	T	15^oC
Densiteti i lëngut	ρ_L	992 kg m^{-3}
Densiteti i gazit	ρ_G	1.29 kg m^{-3}
Viskoziteti i lëngut	μ	10^{-3} Pas
Koefiçienti i transferimit të masës së lëngut	k_L	$10^{-(4-7)}$m s^{-1}
Konstantja e Henry për oksigjenin në 25^oC	H_{O_2}	$3640x10^6$ Pa m^3 kg^{-1}

Rezultatet e njehsimeve me modelin matematik treguan se përzierja ka një efekt të rëndësishëm mbi shpejtësinë e përthithjes së oksigjenit dhe konfirmon efektin negativ të dyoksidit të Karbonit në shpejtësinë e transferimit të oksigjenit. Parashikimet sipas modelit tregojnë se flluskëzimi i dioksidit të karbonit zgjeron koefiçientin vëllimor të transferimit të masës për shkak të rritjes së shpejtësisë sipërfaqësore të gazit dhe induktimit të turbulencës, por në të njëjtën kohë zvogëlon tretshmërinë e oksigjenit për shkak të efektit të hollimit të madh të oksigjenit në fazën e gaztë.

Në përgjithësi rezultatet eksperimentale dhe ato të njehsimeve nga modeli tregojne se prania e dioksidit të karbonit zvogëlon tretshmërinë e oksigjenit në rreth gjysmën e tij, në krahasim me rastin pa injektim të CO_2. Modelet e hartuara ofrojnë një metodë më të mirë për menaxhimin e shtimit të oksigjenit dhe për projektimin më të mirë të sistemeve që fusin oksigjen në fermentimet industriale të verës.

Menaxhimi optimal i oksigjenit kërkon hartimin e një bilanci material dinamik gjatë fermentimit, që përfaqësohet nga barazimi:

$$\frac{dO_2}{dt} = Q_g - q_{O_2} \cdot X - \Psi \qquad \textbf{(4.62)}$$

ku Q_g është shpejtësia vëllimore e transferimit të masës së oksigjenit; q_{O2} , shpejtësia e konsumit specific të oksigjenit nga majaja ; X, biomasa totale në fermentues dhe Ψ, shuma e të gjithë reaksioneve abiotike të Oksigjenit. Përfitimi më i madh i teknikës së mikro oksigjenimit në verë, është eleminimi i aromave vegjetale dhe sulfure, dhe një përmirësim në stabilitetin e ngjyrës dhe "strukturën Tanike".

Qëllimi kryesor është të hartojmë një model të dobishëm që lejon studimin dhe riprodhimin e dinamikes së oksigjenit të tretur në kushte të ngjashme me ato që ndodhin gjatë fermentimit të verës.

Duke zbërthyer këtë qëllim rezulton se duhet ndërtuar një model për të vlerësuar tretshmërinë e oksigjenit në tretësira hidro alkolike shumë komponentëshe, të ngjashme me mushtet që fermentojnë si dhe të ndërtojmë një model për tretjen dinamike të oksigjenit dhe konsumin biologjik.

Projektimi i nje skeme eksperimentale në laborator dhe në kushte industriale që lejon studimin dhe modelimin e tretjes së oksigjenit, ndiqet nga vlerësimi eksperimentalisht i modelit të hartuar në kushtet e studimit.

Hartimi i modeleve të dobishme që riprodhojnë kinetikat e oksigjenit të tretur në kushte të ngjashme me ato të fermentimit të verës, do të na cojë në një kuptim me të mirë të parametrave që diktojnë ecuninë e procesit të fermentimit, duke udhëzuar edhe në optimizimin e sasisë së mundëshme të shtesave dhe të sasisë së oksigjenit të shtuar.

Shpejtesia e transferimit të oksigjenit nga faza e gaztë në fazën e lëngët, ne një tank me barbotim të gazit në lëng, jepet nga barazimi:

$$Q_g = k_L a \cdot \left(O_2^* - O_2\right) \qquad \textbf{(4.63)}$$

Ku k_La është koeficienti vëllimetrik i transferimit të masës, O_2^*, është përqëndrimi i ngopjes së oksigjenit në fazën e lëngët dhe O_2 tregon përqëndrimin e oksigjenit në brëndësi të lëngut.

Tretshmëria e oksigjenit varet nga temperatura, presioni parcial i oksigjenit në fazën e gaztë, pH, dhe përqëndrimi i Etanolit, glukoza dhe fruktoza në mushtin që fermenton apo në verë. Në temperaturën e dhomës dhe në presion atmosferik, përqendrimi i oksigjenit arrin maksimunim në verë 6-8 mg/L, por në kushtet e mikro-oksigjenimit arrin deri 30 mg/Litër.

Përqëndrimi i ngopjes në tretësira të holluara mund të njëhsohet me ekuacionin e

$$O_2^* = \frac{p_{O_2}^*}{H}$$

Henrit: **(4.64)**

ku p_{O2}^* është presioni parcial i gazit të tretur në fazën e gaztë, ndërsa H është konstantja e Henrit e cila për Oksigjenin dhe CO2 në ujë në 25^0C është 790 dhe 29.7 atm $Lmole^{-1}$ respektivisht të cilat mund të shërbejnë për vlerësimin e shpejtë për këto gaze në verë.

Bilanci i masës së oksigjenit jepet nga barazimi:

$$\frac{dO_2}{dt} = k_L a \cdot (O_2^* - O_2) - q_{O_2}(O_2) \cdot X \qquad \textbf{(4.65)}$$

ku $\frac{dO_2}{dt}$ është shpejtësia specifike e akumulimit të oksigjenit, k_La është koeficienti vëllimor i shpejtësisë së transferimit të oksigjenit; X është masa totale e biomases së matur; O_2^* është përqendrimi i ekuilibrit të oksigjenit; $q_{O_2}(O_2)$ është shpejtësia specifike e kapjes së oksigjenit i cili varet nga përqëndrimi i oksigjenit të tretur.

Më sipër kemi përshkruar matematikisht bilancin e masës me anë të relacioneve lidhëse për oksigjenin, duke pasur parasysh tretjen e tij në fazën e lëngët. Ky model mund të bëhet i zgjidhshëm vetëm nëse bëjmë përafrimet e mëposhtme:

- Lëvizja e lëngut bëhet vetëm në drejtimin aksial dhe varet vetëm nga pozicioni në lidhje me rrezen;
- Mbajtja e gazit konsiderohet konstante;

- Rezistenca e cipës, kontrollon krejt shpejtësinë e transferimit të masës;
- Supozohet rrjedhja "piston" për gazin; etj.

Me këto përafrime, është hartuar bilanci i masës së oksigjenit, për përqëndrimin e oksigjenit të tretur në fazën e gaztë:(Cachaza et al., 2008; Gourich et al., 2008)

$$\frac{\partial C_G}{\partial t} = -\frac{k_L a}{\bar{\varepsilon}_G}\left(C_G - m \cdot C_L\right) - \frac{U_G}{\bar{\varepsilon}_G}\frac{\partial C_G}{\partial z}$$

ku: $\frac{\partial C_G}{\partial t}$ është shpejtësia e tretjes së oksigjenit në fazën e gaztë; C_L është përqëndrimi i oksigjenit të tretur; C_G është përqëndrimi i oksigjenit në fazën e gaztë, k_La është koeficienti vëllimor i transferimit në masë të oksigjenit; $\bar{\varepsilon}_G$ mbajtja mesatare e fazës së gaztë; U_G është shpejtësia sipërfaqësore e gazit, dhe m konstantja pa dimensione e shpërndarjes që llogaritet nga: $m = H/\left(R_{O_2}T\right)$.

Nga ana tjetër, bilanci dinamik i masës së Oksigjenit në fazën e gaztë mund të paraqitet në formën: $\frac{\partial C_L}{\partial t} = \frac{k_L a}{1-\bar{\varepsilon}_G}\left(\frac{C_G}{m} - C_L\right) - u_L(r)\frac{\partial C_L}{\partial z} + D_z\frac{\partial^2 C_L}{\partial z^2}$ ku merren parasysh edhe përafrimet e mësipërme.

Në ekuacionin e mësipërm $\partial C_L/\partial t$ tregon shpejtësinë e tretjes së oksigjenit në lëng; $u_{L(r)}$ tregon profilin e shpejtësisë së lëngut, ndërsa D_z tregon koefiçientin e dispersionit aksial. Te dy ekuacionet e bilancit të masës për oksigjenin në fazën e gaztë dhe atë të lëngët mund të zgjidhen duke përdorur kushtet fillestare si më poshtë:

$C_L(z, t=0) = 0.5 \text{ mg L}^{-1}$

$C_G(z, t=0) = 0$; ndërsa kushtet kufitare jepen duke pasur parasysh rekomandimin e (Gourich et al., 2008) si në barazimet e mëposhtme:

$$\left.\frac{\partial C_L}{\partial z}\right|_{z=0} = 0$$

$$\left.\frac{\partial C_L}{\partial z}\right|_{z=H_L/(1-\varepsilon_G)} = 0$$

$C_G(z=0,t) = C_{G,0}$ ku $C_{G,0}$ tregon përqëndrimin e oksigjenit në fazën e gaztë në hyrje. Forma e modeleve të treguara lejon zgjidhjen edhe pavarësisht nga njëri tjetri për çdo rreze të kolonës (tankut të verës) pra në varësi të (kohës t, lartësisë së tankut z, rezës së tankut r).

Përsa i përket hidrodinamikës së procesit të mikro-oksigjenimit, mund të përmendim shprehjen matematike që është një ekuacion kriterial që lejon njehsimin e profilit të shpejtësisë së lëngut:

$$\frac{u_L(r)}{u_{L0}} = 1 - 2.65 \cdot n^{0.44} \cdot c \cdot \left(\frac{r}{R}\right)^{2.65 \cdot n^{0.44} \cdot c} \qquad \textbf{(4.66)}$$

ku parametrat e kërkuar mund të njëhsohen me anë të barazimeve:

$$n = 2.188 \cdot 10^3 \cdot \mathrm{Re}_G^{-0.598} \cdot \mathrm{Fr}_G^{0.146} \cdot \mathrm{Mo}_L^{-0.004}$$

$$c = 4.32 \cdot 10^{-2} \cdot \mathrm{Re}_G^{0.2492}$$

ku kemi kriteret e Reinoldsit Re, i Frudit Fr dhe Morton Mo , të cilët përcaktohen nga barazimet e mëposhtme:

$$\mathrm{Re}_G = \frac{D_c U_G (\rho_L - \rho_G)}{\mu_L} \quad ; \quad \mathrm{Fr}_G = \frac{U_G^2}{g D_c} \quad ; \quad \mathrm{Mo}_L = \frac{g \mu_L^4}{(\rho_L - \rho_G)\gamma_L^3} \quad .$$

Shpejtesia aksiale e lëngut u_{L0} mund të vlerësohet me anë të barazimit:

$$u_{L0} = \frac{200 \cdot \eta_L}{D_c}\left[\left(\frac{U_G D_c}{\eta_L}\right)\cdot\left(\frac{U_G^2}{g D_c}\right)^{-1/4}\right]^{0.92} \qquad \textbf{(4.67)}$$

të cilin e ka rekomanduar fillimisht Ulbrecht et al. 1985. Ndërsa parametrat e tjerë të rëndësishëm të bilancit të masës që përbëjnë modelin matematik të procesit mund të

njehsohen me ane të barazimeve:

$$\bar{\varepsilon}_G = 129 \cdot \left(\frac{U_G \mu_L}{\gamma_L}\right)^{0.99} \left(\frac{\mu_L^4 g}{\rho_L \gamma_L^3}\right)^{-0.123} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L}\right)^{0.187} \left(\frac{\mu_G}{\mu_L}\right)^{0.343} \left(\frac{d_o}{D_c}\right)^{-0.089} \qquad \textbf{(4.68)}$$

$$D_z = 0.343 \cdot D_c^{4/3} \left(g U_G\right)^{1/3}$$

dhe të cilat edhe ne i kemi përdorur për të marë rezultate krahasuese me ato eksperimentale të paraqitura në tabelat e mëposhtme:

Tabela 4.2 *Rezultatet e njehsimeve nga modelet e ekspozuara që marrin parasysh efektet kinetike dhe hidrodinamike.*

C_L^* [mg O_2 L^{-1}]	$C_{G,0}$ [mg O_2 L^{-1}]	$\bar{u}_L$ [m s^{-1}]	D_z [m^2 s^{-1}]	$k_L a \cdot C_{G,0}/m$
33.1	979.4	0.2	$1.8 \cdot 10^{-7}$	$10.1 \cdot 10^{-3}$
10.3	303.3	1.4	$4.3 \cdot 10^{-7}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$
6.8	201.3	1.9	$6.8 \cdot 10^{-7}$	$4.5 \cdot 10^{-3}$

Tashmë e ka rradhën parametri kryesor inxhinierik që karakterizon koefiçientin vëllimor të transferimit të masës së Oksigjenit k_La që për rastin e trajtuar rezulton të jetë në intervalin: 3.10^{-4} deri 7.10^{-4} s^{-1}.

4.7. PËRFUNDIME

Përfundimet kryesore të këtij kapitulli përmblidhen në tabelën e mëposhtëme

Tabela 4.3 *Efekti i parametrave të punës dhe atyre fiziko- kimik mbi* $C^*_{o_2}$, *mbi* k_La *dhe mbi fluksin maksimal të oksigjenit të transferuar* $k_L aC^*_{o_2}$

	Faktorët që ndikojnë në rritje:	**Ndikimi në** $C^*_{O_2}$**:**	**Ndikimi në** k_La**:**	**Ndikimi në** $k_La C^*_{O_2}$:
Ndikimi i parametrave operues	**Prurja e gazit**	**Nuk ndikon**	k_La **rritet**	**Ndikim pozitiv**
	Temperatura	$C^*_{O_2}$ **zvogëlohet**	k_La **rritet**	**Ndikim i lehtë pozitiv**
	Tipi i difuzerit të gazit	**Nuk ka efekte ndikuese të zbuluara**		
	Raporti lartësi diametër i enës mbajtëse	**Nuk ndikon**	**Nuk ndikon**	**Ndikim pozitiv**
Ndikimi i parametrave fiziko-kimikë	**[sukrozë]**	$C^*_{O_2}$ **zvogëlohet**	k_La **zvogëlohet**	**Ndikim negativ**
	[etanol]	$C^*_{O_2}$ **zvogëlohet**	k_La **rritet**	**Ndikim pozitiv**
	$[C^*_{O_2}$ **i tretur]**	$C^*_{O_2}$ **zvogëlohet**	**Nuk ndikon**	**Ndikim negativ**
	[konsumatorët e oksigjenit] $(S_{O2}$**, polifenolet)**	**Nuk ka efekte të zbuluara**		

Qëllimi i këtij studimi është vëzhgimi i hollësishëm i parametrave që priren të ndikojnë në transferimin e oksigjenit në verë gjatë operacionit të mikro-oksigjenimit. Është parë se

shumë nga këto parametra nuk kanë ose kanë ndikim shumë të vogël, si prania e komponimeve që konsumojnë oksigjenin ose temperatura.
Së paku, parametrat që nuk ndikojnë tashmë janë identifikuar, dhe nuk ka efekte të papritura që mund të lindin gjatë procesit të mikro-oksigjenimit qofshin këto të dëshiruara ose të padëshiruara.
Veçanërisht, vlen të theksohet se të gjithë difuzerat e testuar paraqesin karakteristika shumë të ngjashme në varësi të kapacitetit të transferimit të gazit të disperguar (vlera të ngjashme të $\mathbf{k_La}$), duke prodhuar bulëza me përmasa shumë të ngjashme, sidoqoftë ato kanë ndryshime të dukshme në varësi të materialit dhe shpërndarjes përmasore të poreve.

Përkundrazi, disa parametra paraqesin ndikim shumë të madh, ndonjëherë pozitiv, rasti i sasive shumë të vogla të etanolit, ose negative, rasti i dioksidit të karbonit të tretur ose surkoza në përqëndrime të larta. Ndikimi i etanolit nuk është studjuar ende mirë, veçanërisht për shkak se përqëndrime shumë të vogla provojnë se kanë ndikim shumë të madh në kapacitetin e transferimit (me një rritje disa herë).

Në rastin e efektit negativ të dioksidit të karbonit, një shpjegim, i nxjerrë nga përshkrimi i procesit fizik të transferimit të masës, si p.sh. tretja e oksigjenit të gaztë në bulëza nga desorbimi i CO_2, mund të merrët në konsideratë (Devatine et al. 2007, Devatine and Mietton-Peuchot 2009).

Një tjetër rezultat i thjeshtë, por i rëndësishëm lidhet me ndikimin e gjeometrisë së tankut. Është parë se ka efekt të drejtpërdrjetë mbi rendimentin e oksigjenit të transferuar dhe raport i lartë: lartësi kolone/ diametrin e kolonës. Supozohen disa ekuacione të thjeshta, të derivuar nga supozimi i një sjellje të thjeshtë hidro-dinamike të gurgullimit të flluskave. Këto ekuacione lejojnë vlerësimin shumë thjesht të ndikimit të parametrave operues si prurja e gazit.
Informacione më të detajuara mund të gjenden tek Devatine and Mietton-Peuchot (2009).

Nga këto eksperimente si dhe nga interpretimi i tyre duke përdorur bazat e inxhinierise kimike, jepet një kuptim më i mirë, pra edhe një përdorim më i mirë i teknikës së mikro-oksigjenimit në procesin komples të verë-bërjes.

Gjithashtu, siç përmendet në parathënie, çështja me më shumë interes e kësaj pune është sigurimi i të dhënave për përcaktimin e vlefshmërisë së hipotezës së transferimit total të oksigjenit të transferuar permes përdorimit të modelit matematik dhe fizik.

Studimi merret me problemin më të përgjithshëm të transferimit të një gazi në lëng, duke përdorur mikro- flluskat. Kështu, realizohet një modelim ku i jepet përparësi thjeshtimit të fenomenit, ku tufa e mikro- flluskave mund të konsiderohet si një vrag flluskash të izoluara që ngjiten pa ndërvepruar ndërmjet tyre. Kujtojmë gjithashtu që ky model është i kufizuar në anën e lëngut duke limituar transferimin e masës, i cili është gjithmonë rasti për për gazet e tretur dobët. Kjo lejon të krijohet shprehje të thjeshta për tu përdorur për rendimentin e transferimit të oksigjenit, ku rëndësi ka raporti "lartësi kolone" me" diametrin e poreve të difuzerit".

Rezultati i fundit saktëson supozimet rreth rëndësisë së "efektit të hollimit" në flluskë.

Tabela 4.4. *Udhëzues i shpjegimit të simboleve të përdorura*

Simboli	**Shpjegimi përkatës**
a	Sipërfaqa specifike e brendëshme m^2/m^3
A	Sipërfaqa e brendëshme efektive e flluskës, m^2
C_{CO_2}	Përqëndrimi i dioksidit të karbonit në fazën e lëngët kg m^{-3}
$C^*_{CO_2}$	Përqëndrimi i ngopjes i dioksidit të karbonit kg m^{-3}
C_{O_2}	Përqëndrimi i oksigjenit në fazën e lëngët, kg m^{-3}
$C^*_{O_2}$	Përqëndrimi i ngopjes së oksigjenit, kg m^{-3}
D	Diametri i flluskës, m
d_c	Diametri i kolonës, m
d_f	Diametri final i flluskës, m

d_i	Diametri fillestar i flluskës, m
d_o	Diametri i poreve të difuzerit, m
D_{iff}	Koefiçienti i difuzionit, m^2s^{-1}
G	Nxitimi i rënies së lirë, ms^{-1}
H	Lartësia e lëngut në kolonë, m
H_{CO_2}	Konstantja e Henrit për dioksidin e karbonit
H_{O_2}	Konstantja e Henrit për oksigjenin, Pa m^3 kg^{-1}
k_L	Koefiçienti i transferimit të masës në lëng, m s^{-1}
$k_L a$	Koefiçienti vëllimor i transferimit të masës, s^{-1}
M_{CO_2}	Masa molare e dioksidit të karbonit, kg mol^{-1}
A	Konstante $\alpha = g(\rho_L - \rho_G)/18\mu$
B	Konstante $\beta = -k_L(P_{atm}/M_{O_2}H_{O_2})\pi$
Γ	Konstante $\gamma = (6RT/\pi P_{atm})^{1/3}$
E	Konstante $\varepsilon = -(k_L/M_{O_2})(P_{atm}/H_{O_2})\pi n_i$
μ	Viskoziteti i lëngut, Pa s
ρ_L	Densiteti i lëngut, kg m^{-3}
ρ_G	Densiteti i gazit, kg m^{-3}
Σ	Tensioni sipërfaqësor i lëngut, N m^{-1}
Φ	Konstante $\phi = (C_{CO_2}H_{CO_2})/P_{atm} - 1$

KAPITULLI V

5. EKSPERIMENTIMI NË IMPIANT PILOT EKSPERIMENTAL DHE IMPIANT INDUSTRIAL I PROCESIT TË MIKRO-OKSIGJENIMIT

Si një pjesë e modelimit, transferimi i masës në kolonën flluskuese është një tregues sasior i kinetikës së konsumit të oksigjenit që është i nevojshem për të dhënë ekuacionin e transportit të masës. Ka pasur një numër jo të vogël studimesh të cilat kanë shikuar në mënyrë specifike kinetikën e oksidimit të verërave dhe modelin e zgjidhjeve. Megjithatë këto eksperimente janë kryer ose në temperatura të larta ose në pH e verës. Mekanizmat aktuale mbizotëruese të reaksioneve në lidhje me konsumin e oksigjenit të tretur nuk janë kuptuar mirë. Në vend të përpjekjes për të zhvilluar formalisht shkallën konstante hipotetike të reaksionit, drejtimi ishte për të matur shkallën e konsumit bruto të oksigjenit në verë.

Realizohet fillimisht ngritja e sistemit pilot eksperimental duke marrë në konsiderate koefiçientin e transferimit të masës bazuar në hidrodinamikën e procesit. Më pas në bazë të përvojës së krijuar në të njëjtën mënyrë ngrihet edhe modeli industrial i aplikimit i cili ka në themel shfrytëzimin e përvojës eksperimentale dhe bazimin e monitorimit të procesit në modelin matematikor dhe analizat sensoriale duke minimizuar monitorimin me analiza të shpeshta fiziko-kimike.

5.1. PËRSHKRIMI I PJESËS EKSPERIMENTALE, NDJEKJA DHE MONITORIMI I PROCESIT TË MIKRO-OKSIGJENIMIT

Modelimi i transferimit të masës së oksigjenit me reaksion kimik.

Ajo që u tha në kapitullin I–rë se qëllimi kryesor i punës që përmbahet brenda kësaj teze ishte të kuptojmë më mirë varësinë e normës së dozimit me oksigjen për efikasitetin e mikro-oksigjenimit duke mos u bazuar vetëm tek analizimi i evoluimit të parametrave polifenolike në verë por edhe tek koeficientët e transferimit të masës në kushtet enologjike ku kemi prani edhe të reaksioneve kimike.

Ky kapitull ka të bëjë me integrimin e aspekteve fizike dhe kimike të procesit në mënyrë që të kuptojmë më mirë varësinë e vërejtur në normën e dorëzimit me oksigjen.

Kolonat flluskuese kanë një gamë të gjerë aplikimi si në: sintezën e hidrokarbureve, hidrogjenizimin e naftës së pangopur, oksidimin e hidrokarbureve, fermentimin, si dhe trajtimin e ujërave të zeza. Të gjitha këto procese të transferimit të masës shoqërohen me reaksione kimike. Avantazhet e një kolone flluskimi janë: thjeshtësia e operimit, kosto e

ulët operative, si dhe transferime të mira të nxehtësisë. Megjithatë, përdorimi i gjerë i kolonave të flluskimit dhe sasive të konsiderueshme të kërkimeve të ndërmarra tashmë japin një kuptim më të detajuar të hidrodinamikës, transferimit të masës, reagimit kimik si dhe sjellja dhe ndërveprimi i tyre përkatës të cilat janë ende pa u realizuar plotësisht.

Analiza e transferimit të masës brënda një tufe flluskash tregon se procesi i transferimit të masës është prekur nga një sërë faktorësh të ndryshëm. Siç është zona kryesore e sipërfaqes ndërfazore midis flluskave dhe fazës së lëngët.

Siç është diskutuar më lart sipërfaqja totale e ndërfazave flluskë-lëng është e lidhur në përpjestim të zhdrejtë me madhësinë e flluskës. Gama e madhësisë së diametrit të flluskave është e rëndësishme për mikro-oksigjenimin dhe rritja e shpejtësisë është e lidhur direkt me diametrin e flluskës.

Megjithatë, madhësia e flluskave nuk është faktori i vetëm që ndikon në performancën e kolonës së flluskimit. Sruktura e tufës, shkalla e reagimit kimik dhe karakteristikat e transferimit të masës janë faktorë të tjerë të rëndësishëm që ndikojnë. Lidhja mes këtyre faktorëve ilustrohet në figurën 5.1.

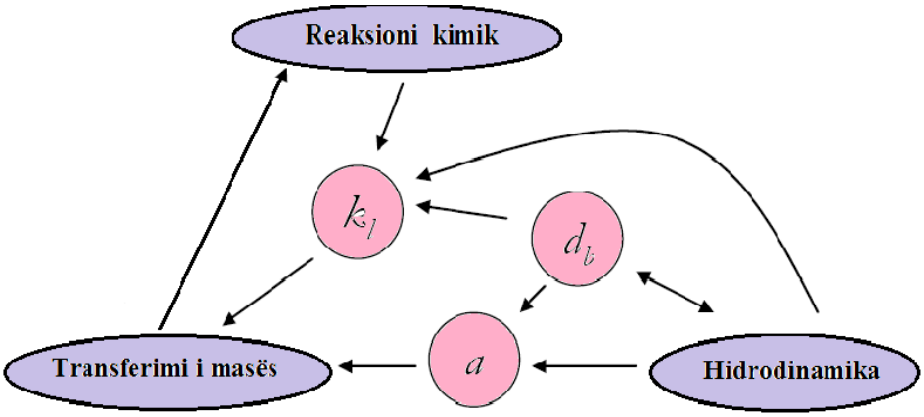


Figura 5.1 *Performanca e kolonës së flluskimit.*

Paraqitja skematike e bashkimit të harqeve mes faktorëve të ndryshëm që ndikojnë në performancën e kolonës së flluskimit. k_l=koefiçienti i transferimit të masës ndërmjet fazave: a = zona sipërfaqësore ndërmjet fazave (flluskë-verë) dhe d_b = diametri i flluskës.

Sjellja e një kolone flluskë është komplekse. Çdo lloj shqyrtimi ka tendencë të jetë ndërhyrës dhe prish rrjedhën dhe sjelljen e kolonës. Si rezultat i kësaj ka pasur një interes në rritje në zhvillimin e modeleve të cilat mund të parashikojnë saktësisht karakteristikat e detajuara të tufës së flluskave.

Funksionimi i një kolone flluskuese zakonisht përfshin flluska që injektohen vazhdimisht në fillim të lëngut të palëvizshëm. Flluskat shtyhen lart nga forcat mbajtëse si dhe nga lëngu, kështu nxitet një rrjedhë flluskash në brendësi të shtresës së lëngët (kjo është përcaktuar si pendë). Gazrat e ngjashëm në të njëjtën kohë do të jenë të ndarë në flluska (p.sh. në rastin e një vere menjëherë pas fermentimit, CO_2 do të jetë i gatshëm të zhvillohej në flluskë e cila ngrihet në kolonën e lëngut).

Deri tani shumica e studimeve numerike janë përqëndruar në kolona flluskuese me norma të larta të rrjedhjes së gazit. Shpejtësitë e larta të rrjedhjes së gazit do të thonë që rrjedhja fluide në përgjithësi është në regjimin turbulent, dhe modelimet janë zhvilluar në përputhje me rrethanat duke përdorur $\mathbf{k_{La}}$. Studimi i aplikimit të realizuar shqyrtoi shpërndarjen e oksigjenit në një tank eksperimental me nxënësi të vogël (300 litër) afër nxënësisë së fuçisë së lisit dhe në një tank industrial me nxënësi 2500 litra duke përdorur normat e dozimit për mikro-oksigjenim të bazuara në normën e konsumit të oksigjenit nga polifenolet prezente në mushtin e destinuar për verë. Objektivi fillestar është modelimi dhe aplikimi i procesit në formën eksperimentale dhe studimi i rezultateve me qëllim aplikimin e procesit në rrugë industrial për të zhvilluar një metodë e cila parashikon ecurinë e transferimit të masës dhe për të hulumtuar efektin e normës së dozimit mbi shpërndarjen e oksigjenit të tretur në verë sipas nevojave të konsumimit të tij në kushtet enologjike.

5.2 REALIZIMI PRAKTIK NË MODELIN FIZIK (EKSPERIMENTAL DHE INDUSTRIAL)

U realizuan dy prova për mikro-oksigjenimin, prova në vitin e parë me tank eksperimental pilot me vëllim 300 litra dhe prova në vitin e dytë në tank në mënyrë industriale në një tank me vëllim 2500 litra.

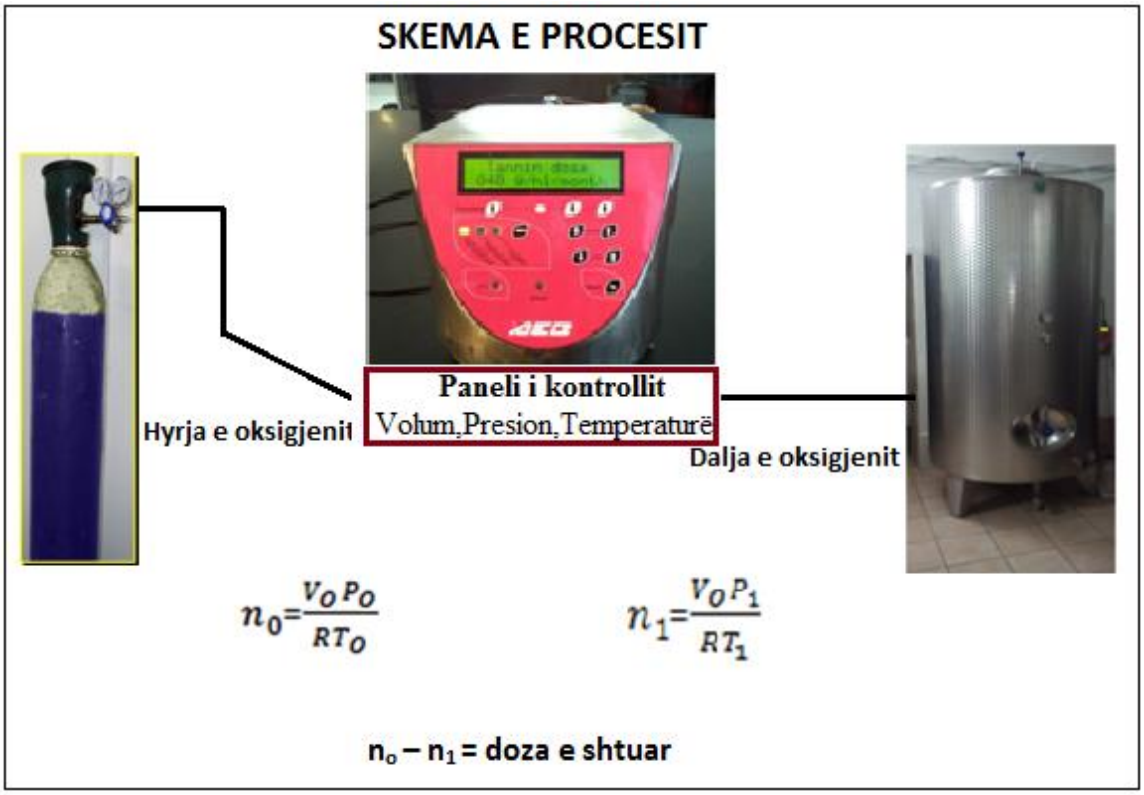


Figura 5.2 *Paraqitje skematike e procesit të mikro-oksigjenimit*

5.3 MODELI QË PROPOZOJMË:

Do marrim në shqyrtim ruajtjen e qëndrueshmërisë të Indeksit të Përgjithshëm të Polifenoleve IPP të përcaktuar në gjatësi vale 280 nm përgjate procesit duke konsideruar se oksigjeni i difuzuar konsumohet nga polifenolet në kushtet enologjike që përfshijnë hidrodinamikën dhe kinetikën e transferimit të masës së oksigjenit.

Dimë që ekuacioni i mbartjes për oksigjenin shprehet nga:

$$\frac{dC_{O_2}}{dt} = -k_L a \cdot \left(C^*_{O_2,w} - C_{O_2,w}\right) \qquad \textbf{(5.1)}$$

Ndërsa bilanci i masës për oksigjenin jepet nga ekuacioni:

$$\frac{dO_2}{dt} = k_L a \cdot \left(O^*_2 - O_2\right) - q_{O_2}(O_2) \cdot X \qquad \textbf{(5.2)}$$

ku $\frac{dO_2}{dt}$ është shpejtësia specifike e akumulimit të oksigjenit, k_La është koeficienti vellimor i shpejtesise se transferimit të oksigjenit; X eshte masa totale e biomasës së matur; O_2^* është përqëndrimi i ekuilibrit të Oksigjenit; $q_{O_2}(O_2)$ është shpejtësia specifike e kapjes së oksigjenit i cili varet nga përqëndrimi i oksigjenit të tretur.

Marrim në analizë kinetikën e konsumit të oksigjenit në kushtet enologjike e cila rezulton në fund me përfshirjen e këtij oksigjeni përveç të tjerave edhe në ndryshimin e parametrave polifenolikë të përmbledhura tek indeksi i përgjithshëm i polifenoleve përgjatë kohes së aplikuar për oksigjenim me objektivin për ta mbajtur relativisht të pa ndryshuar nivelin e IPP të matur në 280nm përgjate këtij procesi në varësi të oksigjenit të difuzuar në verë.

Në rastin eksperimental pilot morëm parasysh parametrat fillestarë analitike të përbërjes së lëngut të verës të gatshëm për trajtim, kushtet enologjike, momentin kur filloi procesi para fermentimit malolaktik, fazat e para të strukturimit të shoqëruara me rritje të nivelit të acetaldehideve, uljen periodike të regjimit të dozimit në varësi edhe të raporteve të vazhdueshme analitike dhe sensoriale si dhe raportet analitike përfundimtare që morën në konsideratë ndërprerjen e procesit për shkak të arritjes së objektivave të stabilizimit të aromës,ngjyrës dhe trupit të shoqëruara me ulje të efekteve rrudhese dhe përftimit të shijeve cilësore.

Nga llogaritjet që kemi bërë rezulton kjo procedurë dozimi në mënyrë kronologjike si më poshtë:

Tabela 5.1 Dozat e oksigjenit te difuzuar ne procesin eksperimental pilot

1. 5 dite me 5mg/liter/dite
2. 4 dite me 6mg/liter/muaj
3. 6 dite me 4.8 mg/liter/muaj
4. 30 dite me 2mg/liter /muaj
5. 30 dite me 1 mg/liter/ muaj

Në këto norma dozimi të aplikuara u mor parasysh përvoja e propozuar nga autorë të ndryshëm si dhe kimizimi i procesit dhe aftësia e polifenoleve për konsum të oksigjenit në kushtet enologjike si dhe gjithë vlersimi analitik dhe organo shqisor përgjate gjithë kohës së aplikimit.

Nga analizat frekuente te profilit polifenolik rezultoi qe Indeksi i Përgjithshëm i Polifenoleve IPP në 280 nm u luhat përgjatë këtij procesi nga vlera 48 në vlerën 47, pra pothuajse i pandryshuar nëse marrim në konsideratë edhe marzhin e gabimeve analitike.

1. Ekuacioni i shpejtësisë së procesit për IPP nga A →B jepet me shprehjen ν=k[A] ose në formën e ekuacionit diferencial :

$$\mathbf{d[A]/dt = k[A]} \qquad \textbf{(5.3)}$$

ku pas integrimit marrim formën e mëposhtme:

$$[A] = [A_O]e^{-kt} \qquad \textbf{(5.4)}$$

Ku $[A_O]$ është përqëndrimi fillestar i IPP.

2.Nxjerrim **k** teorike nga raportet tona analitike në analizat e kryera.

IPP fillimisht ose A_O ka qenë e barabartë me 48 dhe pas 75 ditësh kemi nje IPP ose A të barabartë me 47.

A=47; A_O=48; e=2.71 dhe t=75 ditë ose të kthyera në minuta kemi t=75.24.60=108000 min.

Zëvendësojmë në formulën $[A] = [A_O]e^{-kt}$ më poshte dhe marrim:

$[A] = [A_O]e^{-kt}$

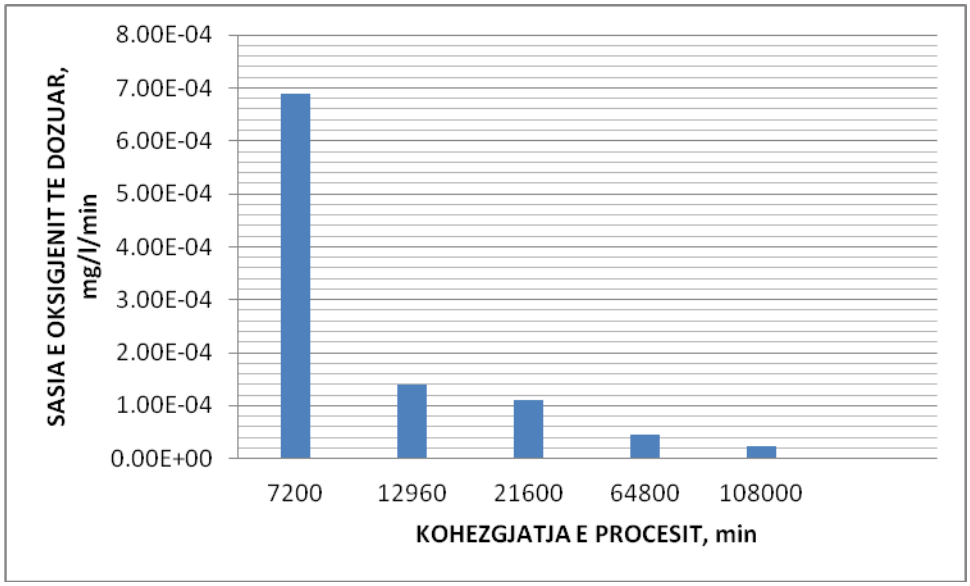
$[47] = [48].e^{-k.108000}$

$\ln\frac{47}{48} = -k.108000$

-0.0211 = -k.108000 nga ku del:

$$\mathbf{k = 1.95.10^{-7}\ m^{-1}} \qquad \textbf{(5.5)}$$

Ndërsa në mënyrë grafike do të kemi paraqitjen e mëposhtëme sipas vlerave të dozave të aplikuara:



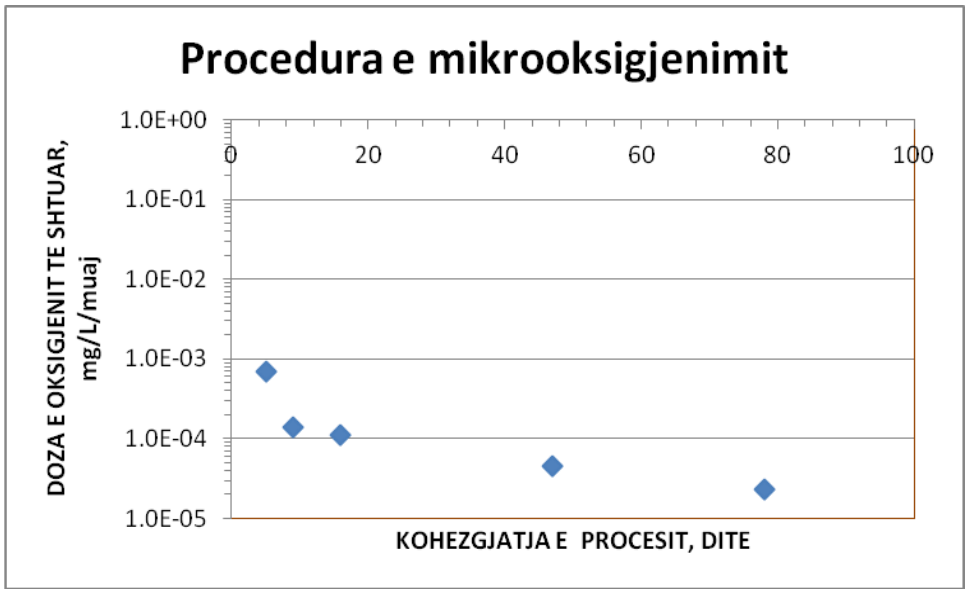


Figura 5.3 *Grafiku i oksigjenit të difuzuar e tretur përgjatë mikro-oksigjenimit në tankun eksperimental pilot*

Nga grafiku shikojmë që kemi një pasqyrim llogjik të uljes së sasisë së oksigjenit të difuzuar e tretur me kalimin e kohës për shkak të nevojës në ulje si rezultat i kushteve

enologjike që përfshijnë hidrodinamikën, viskozitetin, C_{O2} e tretur, përqëndrimin e sheqernave, reaksionet fiziko-kimike, etj të diskutuara këto edhe në kapituj e mësipërm .

Kjo na bën të mendojmë dhe propozojmë që aplikimin teorik të nevojës për oksigjen përgjatë fazave të ndryshme te mikro-oksigjenimit ta përdorim në modelimin e procesit në tankun industrial me qëllim eleminimin e analizave të ndërmjetme frekuente e të kushtueshme, duke minimizuar kështu kostot dhe vështirësitë e monitorimit analitik.

Ky është një përfundim i vërtetuar tashmë nga ana jonë eksperimentalisht e matematikisht.

5.3.1 Njehsime bazuar tek modelimi

Morëm vlerën e **k** të marrë nga analiza e rastit eksperimental :**k = 1.95.10^{-7} m^{-1}**dhe e aplikojmë në rastin industrial.

A_O=78; e=2.71 dhe t=90 ditë ose të kthyera në minuta kemi t=90.24.60=129600 min.

$[A] = [A_O]e^{-kt}$

$[A] = [78].e^{-1.95.10\text{^}-7.129600} = \frac{78}{2.71^{0.02527}} = \frac{78}{1.025} = 76.1$ **(5.6)**

Për qëllime studimore dhe krahasuese bëmë analiza të profilit polifenolik në fund të procesit për të parë dhe krahasuar përfundimet analitike me ato te modelimit matematik paraprak.

5.4 APLIKIMI I MIKRO-OKSIGJENIMIT NE KUSHTET TONA INDUSTRIALE

Nga analizat fillestare që realizuam për lëngun e verës që u fut në tankun industrial rezultoi se kemi një nivel të lartë të Indeksit të Përgjithshëm të Polifenoleve IPP në 280 nm të barabartë me 78.

Duke marre në konsideratë këte trup të fortë si dhe përfundimet e nxjerra nga rasti eksperimental menduam që do të kishim nevojë për një sasi më të lartë oksigjeni për përfshirjen e polifenoleve në reaksionet e stabilizimit si dhe një kohë me të gjatë aplikimi të procesit deri në arritjen e objektivave tane të strukturimit të aromave,trupit dhe ngjyrës.

Edhe në këtë aplikim industrial u morën parasysh momenti i fillimit të procesit i cili ishte i ngjashëm me atë eksperimental, parametrat me ndikim si dhe hapësirat e stabilizimit apo ndryshimit të IPP në 280nm i cili supozohet të jete i përafërt me rastin eksperimental në qëndrueshmërinë e tij përgjatë gjithë procesit.

Bazuar në modelimin matematik realizuam konfigurimin e dozave të oksigjenit që do të difuzohej në sasi dhe hapësirë kohore.

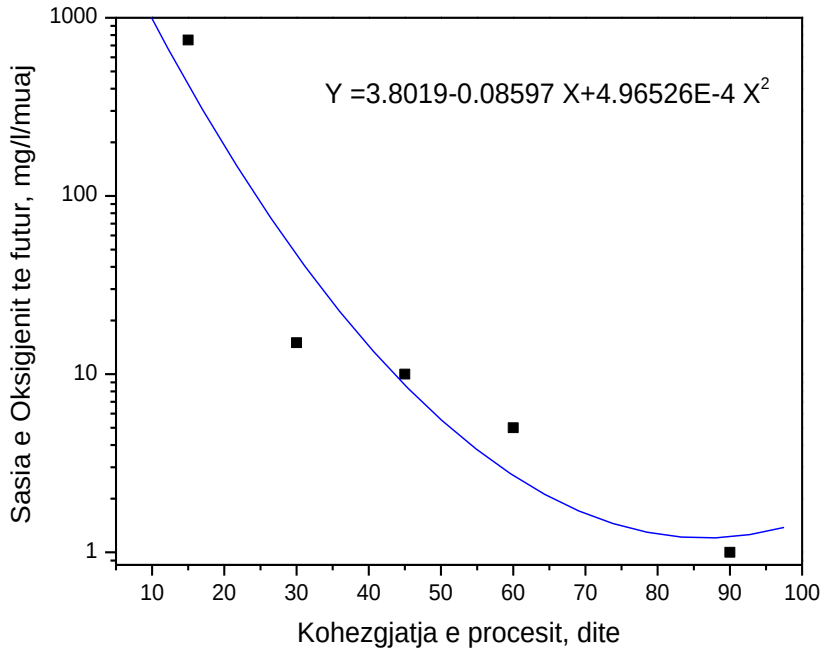
Normat e dozuara në kohë të oksigjenit në rastin industrial në mënyrë kronologjike ishin:

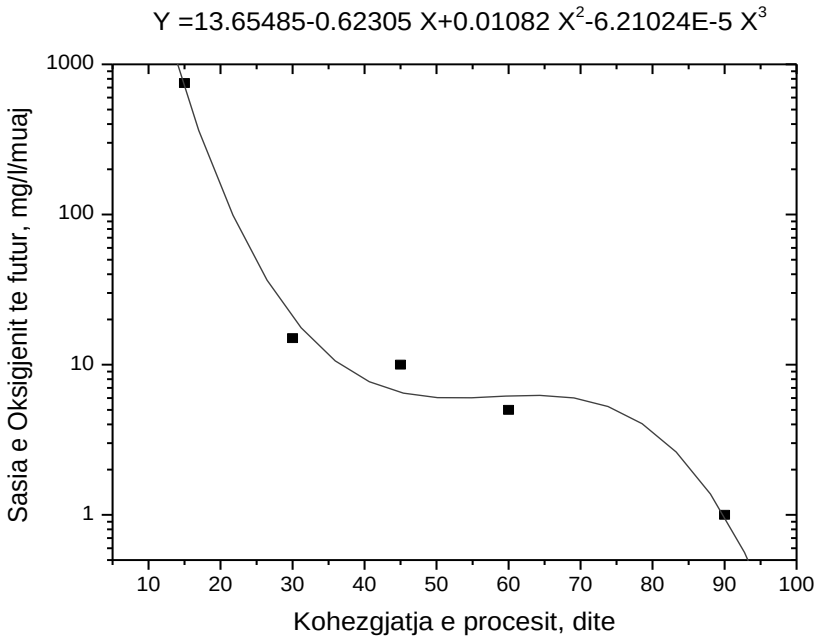
1. 15 ditë me 25mg/litër/dite
2. 15 ditë me 15 mg/litër/muaj
3. 15 ditë me 10 mg/litër/muaj
4. 15 ditë me 5mg/litër /muaj
5. 30 ditë me 1 mg/litër/ muaj

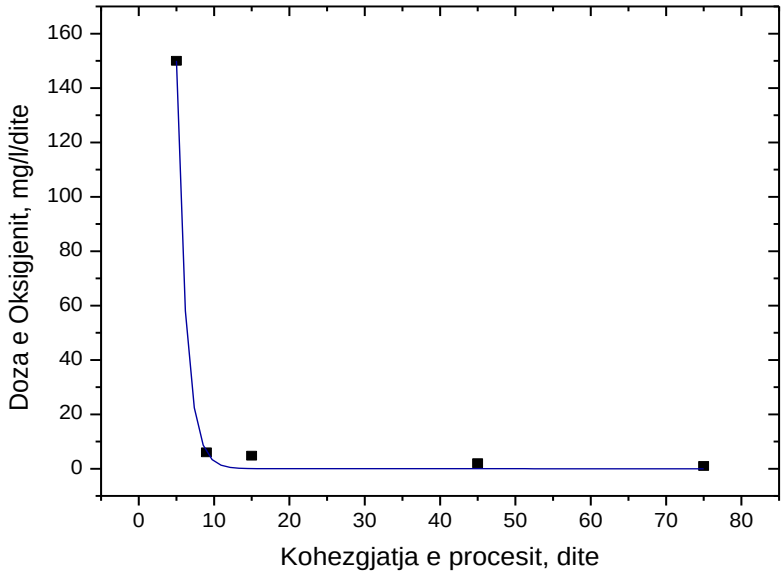
Në këto norma dozimi u mor parasysh përvoja e propozuar nga autorë të ndryshem, përvoja jonë e fituar gjatë aplikimit eksperimental si dhe kimizimi i procesit dhe aftësia e polifenoleve për konsumin e oksigjenit në kushtet enologjike.

Procedura e procesit të mikro-oksigjenimit në setin eksperimental:

Rezultatet grafike të stimulimit për normat e dozuara në kohe të oksigjenit në rastin industrial te cilat ishin:







$$y = 8217.9e^{-\frac{x}{1.25}}$$

Figura 5.3.1 *Grafiku i oksigjenit të difuzuar e tretur përgjatë mikro-oksigjenimit në tankun industrial*

Shikojmë nga grafiku që koeficienti i korelacionit rezulton: 0.9989, pra shumë i besueshëm.

Në fund IPP doli 76.1, ndërsa nga analizat fiziko kimike IPP ka dalë 75.6 ≈ 76.

Pra vërejme një përputhje të aplikimit të koefiçientit të transferimit të masës në rastin eksperimental të gjetur nga llogaritjet matematike dhe të përdorur edhe në rastin e aplikimit industrial duke patur të njëjtin trend të ruajtjes së qëndrueshmërisë së IPP nga fillimi në fund të aplikimit.

Duke përdorur modelin grafik fig.5.3.1 jemi në gjëndje që në cdo ditë të mikro-oksigjenimit të përcaktojmë dozën e nevojshme të oksigjenit për vazhdimësinë e procesit.

Ky rezultat i provuar tashmë na orienton që për aplikime të tjera industriale, të ngrejmë modelin nëpërmjet përdorimit të koeficentëve të transferimit të oksigjenit të përcaktuar matematikisht për ruajtjen e pandryshueshëm të Indeksit të Përgjithshem të Polifenoleve në verë të përfaqësuara nga IPP në 280nm.

Kjo propozohet si një mundësi për realizimin e modeleve me përdorimin e IPP si një celës i përshtatshëm modelimi i cili do të kontrollojë ndryshimin e parametrave polifenolike dhe do të ekonomizojë monitorimin e procesit të mikro-oksigjenimit të verës duke na ofruar përftimin e rezultateve të njëjta dhe njëkohesisht duke eleminuar vështirësitë dhe kostot e monitorimit të vazhdueshëm analitik.

5.5 PËRSHKRIMI I SKEMËS EKSPERIMENTALE, NDJEKJA DHE MONITORIMI I PROCESIT TË MIKRO-OKSIGJENIMIT

- ***Procesi në tankun eksperimental pilot***

Përmasat e tankut eksperimental pilot kanë qenë: lartësia H= 72 cm dhe diameter Ø = 72 cm. Difuzimi i oksigjenit u realizua me anë të difuzerit qeramik me diametër 17 mm dhe porozitet mesatar prej 0.37 mikron i cili është i përshtatshëm për difuzime në barik deri në tanke me vëllim 10 hl.

Figura 5.4 *Tanku eksperimental pilot i aplikimit të procesit të mikro-oksigjenimit*

Siç përmendëm më sipër rrushi i varietetit Cabernet Sauvinjon u grumbullua pas mesit të muajit shtator në luginën e Lumit Shkumbin, zonë kjo me një mikroklimë të konsoliduar për rritjen e rrushit midis Krahinës së Mokrës Pogradec dhe Librazhdit me një përqindje sheqeri 23^0 Brix dhe pas shtypjes dha një musht me densitet 1093. Aciditeti ishte normal për një rrush me pjekuri te lartë dhe nuk rezultuan dëmtime me natyrë mikrobike apo fizike. Gjatë shtypjes e gjithë sasia prej 15 tonë u trajtua me enzima për macerimin e cipës dhe për ekstraktimin e elementëve organikë të ndodhur në cipën e rrushit me qëllim përfshirjen e tyre në lëngun e mushtit për verë. Pas 7 orësh sasia u trajtua me gaz sulfuror SO_2 në raportin 50 ppm.

Pas shtypjes dhe trajtimit me 50 ppm SO2 si dhe me enzima të macerimit të cipës masa e bërsive u dërgua në vaskat e fermentimit. Mushti rezultoi me një përqindje sheqeri 23 ^{O}Brix dhe pH fillestar prej 3.76 dhe aciditet total prej 7.65 gr/l. Pas një periudhe të shkurtër për macerimin në temperaturë rreth 14^OC masa u trajtua me maja të përzgjedhur *Saccharomyces cerevisiae* ne masën 30 gr/hl. Enzimat dhe majaja janë të markës Lallemand. Fermentimi filloi normalisht dhe u mbështet ushqimi i majasë edhe me ushqyes me përmbajtje azoti në masën 25 gr/hl me qëllim shumimin e saj. Temperatura e

fermentimit u ruajt në mënyrë të kontrolluar midis 18-21^{O}C dhe në mënyrë të herëpasherëshme bëhej ajrimi i një pjese të lëngut me qëllim oksigjenimin e masës për shumimin e majasë. Në mënyrë frekuente dy herë në ditë u monitorua ndryshimi i dendësisë së lëngut me qëllim identifikimin e konsumit të sheqerit dhe të shndërrimit të tij në alkol.

Pas rreth 13 ditësh rezultoi se densiteti i mushtit mbërriti në masën 992 dhe rezultoi se fermentimi alkolik ishte në përfundim. U realizua tërheqja e lëngut dhe futja e tij në tanke të mëdhenj inoksi duke e lënë në temperaturë 13^{O}C për rreth dy ditë me qëllim dekantimin e lëndëve të ngurta si dhe të llumrave të ndryshëm që dolën edhe nga çarja autoqelizore e majasë në fund të fermentimit alkolik.

Pas analizave përkatëse dhe me suportin teknik edhe të një specialisti nga departamenti shkencor i kompanisë italiane AEB u vendos për shkëputjen e një sasie lëngu prej 300 litra dhe futjen e saj në procesin e mikro-oksigjenimit, ndërkohë që sasia tjetër e lëngut do të vazhdojë proceset e veta normale të përpunimit dhe maturimit duke patur njëkohësisht mundësinë për të krahasuar vlerat në evoluimin e parametrave të përbërësve të verës në të dyja teknikat e aplikuara, (Tradicionale dhe e mikro-oksigjenuar).

Në të njëjtën kohë ngritëm sistemin e mikro-oksigjenimit në bazë të modelimit dhe llogaritjeve matematikore të lidhura me procesin të realizuar në tankun tonë dhe duke lidhur pajisjen difuzuese me një bombël oksigjeni ushqimor nga e cila do të difuzohet oksigjeni me anë të difuzerit qeramik poroz me diametër 17 mm dhe me porozitet mesatar prej 0.37 mikron. Bashkë me difuzerin, njëherësh është futur në tankun eksperimental edhe një sensor temperature i cili do të monitorojë temperaturën gjatë gjithë procesit.

Gjatë analizimit të parametrave fiziko-kimike dhe organo-shqisore në fillim të procesit të mikro-oksigjenimit morëm të dhënat e mëposhtëme:

1.Përqindja e alkolit % = 13 %

2. pH = 3.6

3.Indeksi i Përgjithshëm i Polifenoleve me spektrofotometri IPP në 280 nm =48

4.Ngjyra me spektrofotometër në 420nm =3.2; 520 nm = 6.3; 620nm =0.9

- ***Procesi në tankun industrial***

Në vitin e dytë u realizua prova në tank të madh industrial me përmasa: Lartësia H= 208 cm dhe diametri Ø = 125 cm. Vëllimi i tankut industrial është 2500 litra. Difuzimi u realizua me difuzerin qeramik me diametër 38 mm dhe porizitet mesatar prej 0.4 mikron i cili është i përshtatshëm për difuzime në tanke me nxënësi 10- 50 hl. Rrushi përsëri u

grumbullua nga e njëjta zonë por me një pjekuri me të lartë me përqëndrim të sheqerit 23.7^0 Brix dhe mushti rezultoi me një densitet prej 1096.

Njëlloj si në rastin eksperimental edhe këtë herë u trajtua bërsia me 50 ppm SO_2 dhe me enzima për macerimin. Pas dy ditësh bëhet inokulimi i majasë dhe një ditë më pas i ushqyesit të majasë me bazë azoti me qëllim ushqimin e majasë. Enzimat, majaja dhe ushqyesi i përdorur janë përsëri prodhime të kompanisë *Lallemand*. Temperatura e fermentimit u ruajt në mënyrë të kontrolluar midis $18\text{-}21^0$C dhe në mënyrë të herë pas hershme bëhej ajrimi i një pjese të lëngut me qëllim oksigjenimin e masës për shumimin e majasë. Në mënyrë frekuente dy herë në ditë u monitorua ndryshimi i dendësisë së lëngut me qëllim identifikimin e konsumit të sheqerit dhe të shndërrimit të tij në alkol. Pas rreth 14 ditësh rezultoi se densiteti i mushtit mbërriti në masën 996 dhe rezultoi se fermentimi alkolik ishte drejt përfundimit.

Figura 5.5 *Tanku industrial i aplikimit të procesit të mikro-oksigjenimit*

Në këtë kohë realizuam një proces të ndarjes së lëngut nga bërsia për një periudhë prej 6 orësh dhe rikthimin e lëngut në bërsi me qëllim ekstraktimin e sa më shumë elementëve polifenolikë që ndodhen në lëvoren e rrushit. Këtë proces e vazhduam për 5 ditë deri në përfundim të fermentimit alkolik dhe të arritjes së densitetit 990. Më pas e ndajmë përfundimisht lëngun nga bërsitë duke e futur në tanket e inoksit në dhomën e maturimit. Pasi e lamë në qetësi për dy ditë bëjmë analizimin e parametrave dhe përgatitim sistemin njëlloj si tek rasti eksperimental për të filluar procesin e mikro-oksigjenimit.

Nga analizat e realizuara në laboratorin e kantinës dhe nga analizat e realizuara në Laboratorin e Kompanisë Italiane AEB rezultuan këta parametra polifenolikë:

1. Përqindja e alkolit % = 13.5 %

2. pH = 3.74

3. Indeksi i Përgjithshëm i Polifenoleve me spektrofotometri IPP në 280 nm = 78

4. Ngjyra me spektrofotometër në 420 nm =5.6; 520 nm = 8.8; 620 nm = 2.1

5. Intensiteti i ngjyrës 15.7

6. Tonaliteti i ngjyrës 0.71

Perceptimi tanik gjatë vëzhgimit organoshqisor shfaqet i zgjeruar ndërsa intensiteti i ngjyrës i përfaqësuar nga antocianet na u paraqit i lartë duke shpresuar në rezultate të mira dhe përftimin e një vere me cilësi të lartë. Para fillimit të procesit mushti lihet dy ditë pa difuzuar oksigjen me qëllim konsumin e oksigjenit të marrë gjatë lëvizjeve të tij nga vaska në tankun industrial.

Procesi i mikro-oksigjenimit u monitorua në menyrë analitike edhe nga analiza të realizuara në laboratorin e Qëndrës Kombëtare të Kërkimit të Ushqimit Tirane në fund të proceseve të mikro-oksigjenimit. Një pjesë e këtyre raporteve analitike për treguesit e tjerë të verës që janë të lidhura me përberësit jo-polifenolike dhe qe kushtezojne stabilitetin dhe jetegjatesine e saj jane paraqitur më poshte në tabelën 5.2 .

Tabela 5.2 *Rezultatet e analizave të kryera në Q.K.K.Ushqimeve Tiranë*

Nr.R	**Analizat e verës**	**Cabernet Sauvignon (2012 – 2013) Teknika tradicionale**	**Cabernet Sauvignon (2012 – 2013) Teknika me mikro-oksigjenim**
1.	Përcaktimi i SO_2 të lirë (mg/L)	14.4	17.6
2.	Përcaktimi i SO_2 total (mg/L)	44.16	52.48
3.	Përcaktimi i i aciditetit total (gr/L)	5.625	5.831
4.	Përcaktimi i gradës alkoolike(%vol.)	13.3	13.2
5.	Përcaktimi i pH	3.76	3.81
6.	Përcaktimi i ekstraktit të thatë (gr/L)	24.76	27.84
7.	Përcaktimi i aciditetit volatil	0.247	0.199
8.	Përcaktimi i sheqernave reduktues	1.500	1.375

Nr.R	**Analizat e verës**	**Cabernet Sauvignon (2013 – 2014) Teknika tradicionale**	**Cabernet Sauvignon (2013 – 2014) Teknika me mikro-oksigjenim**
1.	Përcaktimi i SO_2 të lirë(mg/L)	16	14.4
2.	Përcaktimi i SO_2 total (mg/L)	31.04	29.12
3.	Përcaktimi i aciditetit total (gr/L)	5.637	6.012
4.	Përcaktimi i gradës alkoolike(% vol.)	14	14.2
5.	Përcaktimi i i pH	3.7	3.72
6.	Përcaktimi i ekstraktit të thatë (gr/L)	21.7	33.86
7.	Përcaktimi i aciditetit volatil	0.457	0.810
8.	Përcaktimi i sheqernave reduktues	1.075	1.775

5.5.1 Ndryshimet kimike gjatë procesit

Mund të thuhet se gjatë teknikës së mikro-oksigjenimit nuk mund të përftohen të gjitha reaksionet e dëshiruara. Për këtë qëllim është e rëndësishme pregatitja e materialit të verës që do t‘i nënshtrohet procesit të mikro-oksigjenimit duke e ndarë dhe kaluar në disa faza që fillojnë me strukturimin e verës që do ti nënshtrohet këtij procesi.

Shqetësim është përcaktimi se kur dhe si shtimi i oksigjenit mund të jetë i dobishëm. Oksigjeni është faktori kryesor në këtë teknikë dhe ai luan një rol të rëndësishëm në

reaksionet fenolike, të cilat lidhen me stabilitetin e ngjyrës dhe maturimin në verë prandaj është e rëndësishme që ekspozimi i verës kundrejt oksigjenit si proces duhet të menaxhohet me kujdes.

Efektet e ekspozimit të verës kundrejt oksigjenit si zhvillimi i aromave të aldehideve etj, janë njohur dhe nga Pasteri (Halliday & Johnson,2003).

Oksigjeni i përdorur në fillim shkon për rritjen e fazës eksponenciale të shtimit të majasë që fementon biomasën. Ky shtim oksigjeni do të duhet të limitohet kur arrihet sasia e majase prej 10 ^{5} lFu/maja e cila çon në fund fermentimin alkolik.

Komponimet fenolike janë ndër komponimet më të rëndësishme në përbërjen e verës, jo vetëm për përqëndrimin e lartë në verë por sepse ato luajnë një rol kryesor në përcaktimin e vetive organoleptike (Ribéreau-Gayon & Glories, 1987; Cheynier & others., 1997; Kennedy &others,2006; Ribéreau-Gayon &others, 2006c).

Komponimet fenolike në verë përfshijnë antocianet dhe taninat të cilat janë përgjegjëse për ngjyrën, strukturën dhe shijen e verës (Jones &others1999; Monagas &others,2005; Cheynier &others, 2006; Parker et al., 2007). Janë pikërisht reaksionet midis komponimeve fenolike ato që përcaktojnë zhvillimin e procesit të maturimit dhe vjetërimit në verë (Cheynier, 2002; Fulcrand &others2006; Ribéreau-Gayon &others2006a).

Polimerizimet e monomerëve ashtu si dhe reaksionet e kondesimit midis komponentëve të ndryshëm fenolike japin ndryshim të karakteristikave të verës gjatë kalimit të kohës dhe vjetërimit të saj. Në këtë mënyrë vera e re e kuqe kthehet në të kuqe-portokalli, dhe taninat e reja të papëlqyshme e në ngjyrim shijësor vegjetativ në fillim bëhen të ashpra e pastaj bëhen më pak të ashpra dhe më të pëlqyeshme.

Nga këndvështrimi oksido-reduktiv duhet dozuar oksigjeni që të konsumohen taninat. Nëse nuk i japim oksigjen, taninat e rrushit do të oksidojnë apo reduktojnë komponentët e tjerë të verës. Pikërisht ky është edhe mekanizmi i procesit që jemi duke realizuar: dozimi i sasive të nevojshme të oksigjenit nëpërmjet këtij procesi mikro-oksigjenimi.

Duke shfrytëzuar materialet e mësipërme një rëndësi të madhe merr edhe temperatura e procesit ku tretshmëria e oksigjenit varet fort nga temperatura. Eksperienca të huaja pretendojnë se ndonëse mund të kemi një fermentim malolaktik të shpejtë për të cilin mbase mund të ketë interes për arsye praktike, kjo nuk ndikon në lidhje me aspektet e maturimit. Mirëpo nëse fermentimi malolaktik ndodh shpejt, kjo mund të jetë e dobishme për të vonuar pak shtimin e gazit sulfuror por ndërkohë mund të rezultojë në probleme të tjera.

Në çdo rast synojmë që të sjellim sa më shpejt të jetë e mundur sasi mjaft të mëdha të O2 por pa akumulim të O2.

Një element shumë i rëndësishëm është edhe pH i cili siguron një ruajtje më të mirë të verës gjatë trajtimit me mikro-oksigjenim pasi sa më i lartë të jetë niveli i tij aq më e rrezikuar do të jetë vera nga zhvillimi i majasë *brettanomyces*.

Bakteret acetike dhe brettanomyces jane bashkëshoqëruese në praninë e tyre në verë. Duke eleminuar kushtet aerobike të zhvillimit të baktereve acetike apo të konsumit të oksigjenit, ne në të njëjtën kohë kemi të minimizuar kushtet anaerobike të zhvillimit të brettanomyces.

Po kështu sa më i lartë pH aq më shumë forma fenolatesh mund të gjejmë kundrejt fenoleve. Nga studime të deritanishme ka rezultuar që momenti më i përshtatshëm për fillimin e procesit është fundi i fermentimit alkolik, para fillimit të fermentimit malolaktik. Kjo për arsye sepse gjatë fermentimit malolaktik kemi prodhim më të lartë të aldehideve e për rrjedhojë një konsum më të madh të oksigjenit të tretur, gjë që na ndihmon në difuzimin fillestar të një sasie më të madhe të oksigjenit me qëllim ndihmën e reaksioneve të polikondesimit midis taninave dhe antocianeve.

5.6 GRUPI I PROVAVE DHE EKSPERIMENTEVE

Analiza e komponimeve fenolike në verë

Si rezultat i përparimeve të teknikave për fraksionimin dhe analizimin e komponimeve fenolike në verë është rritur jo vetëm interesi por edhe të kuptuarit e këtyre reaksioneve. Metodat laboratorike si p.sh (HPLC) kromatografia e lëngshme me performancë të lartë na lejon të identifikojmë dhe të përcaktojmë sasinë e secilës molekulë në mënyrë individuale. Matja spektrofotometrike përdoret për të shpjeguar strukturën komplekse të derivatëve të ndryshme fenolike. Megjithatë laboratorët e verës na ofrojnë analiza spektrofotometrike dhe kimike në lidhje me matjen e karakteristikave të fenoleve si struktura kyce. Ekzistojnë një numër i madh teknikash për analizimin e komponimeve fenolike (Somers, 1987; de Beer *et al.*, 2004; Herderich and Smith, 2005; Ribéreau-Gayon *et al.*, 2006c; Garcia-Falcon *et al.*, 2007; Roussis *et al.*, 2007; Versari *et al.*, 2008; Seddon and Downey, 2008) megjithatë ne kemi përdorur identifikimin e evoluimit të parametrave polifenolike me anë të metodës së spektrofotometrisë në Spektrofotometër me gjatësi vale UV-VIS 190nm-900nm. Analizat janë bërë në Laboratorët e departamentit shkencor të Kompanisë Italiane AEB në Breshia, e cila është e specializuar dhe lider botëror në prodhimin e teknologjive dhe infrastrukturës së pajisjeve të përdorura për mikro-oksigjenim të verës.

5.6.1 Parametra të vëzhguar:

Duke qënë se themeli i procesit të mikro-oksigjenimit është zhvilimi i profilit polifenolik në parametra të stabilizuar, gjatë studimit tonë kemi monitoruar parametrat e mëposhtëm me analizat e realizuara që përdorin metodika të miratuara nga OIV:

1. NGJYRËN ME SPEKTROFOTOMETRI NË: (Metoda përcakton ndryshimet kromatike të verës në terma numerike)
a) Gjatësi vale 420 nm;
b) Gjatësi vale 520 nm;
c) Gjatësi vale 620 nm;
d) Intensitetin e ngjyrës;
e) Tonalitetin e ngjyrës.

2. ANTOCIANET NË MG/L MALVIN MONOGLUKOZID: (Metoda shfrytëzon faktin që në pH afër zeros antocianet gjënden të gjithë në formën e tyre jonike, të ngjyrosur)
a) Totali;
b) Të pa çngjyrosura;
c) Të jonizuara.
d) Të pa jonizuara;

3. FLAVONOIDET NË MG/L KATEKINA: (Metoda shfrytëzon reaktivitetin e faqeve nukleofilike të katekinave me dimetil amino-cinamaldehidin në mjedis fortësisht acid, me formimin e një kompleksi me ngjyrë të verdhë. Intensiteti i ngjyrës rezultante është drejtpërdrejtë proporcional me përmbajtjen e tanineve në gjendje të polimerizuar)
a) Totali;
b) Jo të antocianizuara;
c) Katekina nukleofile;
d) Proantocianidinat.

4. INDEKSET:

a) Indeksi i Përgjithshëm i Polifenoleve IPP në gjatësi vale 280 nm. (Metoda shfrytëzon maksimumin e absorbimit, në gjatësi vale 280 nm, karakteristikë e ciklit benzoik të pranishëm në të gjithë polifenolet)
b) Indeksi i maturimit;
c) Indeksi i oksidimit;
d) Antociane/Flavonoide.

Po kështu procesi është vëzhguar në mënyrë frekuente edhe me anë të degustimit organo shqisor duke monitoruar:

1. Intensitetin e ngjyrës;
2. Tonalitetin e ngjyrës;
3. Trupin e verës;
4. Perceptimin e nivelit tanik;
5. Shija e ngelur;
6. Zgjatja e kohës së shijësimit.

5.7 REZULTATET ANALITIKE TË PRODUKTIT GJATË EKSPERIMENTEVE

Paraqesim fillimisht për rezultatet e marra para fillimit të aplikimit të procesit në kushte eksperimentale.

Sikurse përmendëm më sipër, fillimi i procesit të mikro-oksigjenimit ishte momenti i fundit të fermentimit alkolik. Gjatë analizimit të parametrave fiziko-kimike dhe organoshqisore morëm të dhënat e mëposhtme:

1. Përqindja e alkolit % = 13 %
2. pH = 3.64
3. Indeksi i Përgjithshëm i Polifenoleve IPP me spektrofotometri në 280nm = 48
4. Ngjyra me spektrofotometër në:

   420nm = 3.2; 520 nm = 6.3; 620nm = 0.9
5. Intensiteti i ngjyrës 10.3
6. Tonaliteti i ngjyrës 0.51

Perceptimi tanik gjatë vëzhgimit organoshqisor shfaqet i lehtë ndërsa intensiteti i ngjyrës i përfaqësuar nga antocianet na u paraqit i lartë. Duke ditur që rezultatet më të mira (shih tabelën) në procesin e mikro-oksigjenimit merren kur ka nivel të lartë tanik dhe nivel të lartë antocianesh bëmë shtesën e një sasie tanike me një kombinim midis çipseve nga druri i lisit me 30 gr/hl si dhe 5 gr/hl tanina. Analizohet profili polifenolik i mushtit në laboratorin e ngritur enkas në ambientet e kantinës si dhe në të njëjtën kohë merren kampione dhe dërgohen për analiza më të specializuara në laboratorin e departamentit shkencor të kompanisë Italiane AEB me qendër në Breshia, Itali. Pas dy ditësh dekantim merret sasia prej 300 litra dhe futet në tankun eksperimental. Tanku mbushet plot duke mos lënë hapësira boshe si dhe bëhen shtesat e nevojshme tanike që rezultuan gjatë analizave paraprake fiziko-kimike. Sikurse përmendëm më sipër, fillimi i procesit të

mikro-oksigjenimit ishte momenti i fundit të fermentimit alkolik. Gjatë analizimit të parametrave fiziko-kimike dhe organoshqisore morëm të dhënat e mëposhtme:

1. Përqindja e alkolit % = 13 %
2. pH = 3.64
3. Indeksi i përgjithshëm i polifenoleve me spektrofotometri IPP në 280 nm=48
4. Ngjyra me spektrofotometër në :

   420nm = 3.2; 520 nm = 6.3; 620nm = 0.9
5. Intensiteti i ngjyrës 10.3
6. Tonaliteti i ngjyrës 0.51

Perceptimi tanik gjatë vëzhgimit organoshqisor shfaqet i lehtë ndërsa intensiteti i ngjyrës i përfaqësuar nga antocianet na u paraqit i lartë. Duke ditur që rezultatet më të mira në procesin e mikro-oksigjenimit merren kur ka nivel të lartë tanik dhe nivel të lartë antocianesh bëmë shtesën e një sasie tanike me një kombinim midis çipseve nga druri i lisit me 30 gr/hl si dhe 5 gr/hl tanina.

Para fillimit të procesit mushti lihet dy ditë pa difuzuar oksigjen me qëllim konsumin e oksigjenit të marrë gjatë lëvizjeve të tij nga tanku i madh industrial në tankun e vogël eksperimental**.** Çohet temperatura e lëngut në 15^0C dhe gjatë gjithë periudhës së mikro-oksigjenimit u ruajt konstante në këtë temperaturë. Duke ditur që jemi në fund të fermentimit alkolik por pa filluar fermentimi malolaktik tentojmë fillimisht një dozë më të lartë të oksigjenit të difuzuar, pasi nevoja është më e lartë në këtë fund të fazës së fermentimit alkoolik. Fillojmë procesin me një sasi prej 1mg/litër/ditë për një periudhë prej 5 ditësh. Sasi kjo e llogaritur duke patur parasysh tretshmërinë dhe konsumin e oksigjenit në këtë moment të vinifikimit të dalë nga modelimi paraprak matematikor. Pas kësaj faze të parë duke vlerësuar nga ana organo-shqisore dhe duke gjykuar që po fillon fermentimi malolaktik bëjmë rillogaritjen e dozës së nevojshme duke kaluar në regjimin prej 10 ditësh me 6mg/litër/muaj duke bërë një reduktim prej 20% pas 6 ditësh në masën prej 4.8mg/litër/muaj për kohën në vazhdim. Ky veprim kryhet pasi vihet re një rritje e pranisë së aldehideve. Më pas në varësi edhe të përgjigjeve të marra nga analizimi në laboratorin e ngritur në kantinë si dhe nga analizat e realizuara nga AEB në Itali vazhduam me regjimin 2 mg/litër/muaj për një periudhë 30 ditore. Duke gjykuar nga ecuria e ndryshimit të parametrave polifenolike dhe strukturimit të trupit, ngjyrës dhe aromave realizuam edhe mikro-oksigjenimin për një periudhë tjetër 30 ditore me regjimin prej 1mg/litër/muaj. Në fund të këtij procesi realizuam edhe analizat përfundimtare në Itali mbi te cilat do të diskutojmë më poshtë ku gjykuam që kishim arritur objektivat e duhura të strukturimit të polifenoleve dhe përftimin tashmë të një vere me intensitet të lartë aromatik të frutit, tonalitet të mirë e karakteristik të ngjyrës si dhe një trup me shije

të butë e të plotë. Pas stakimit të difuzimit kjo sasi u la në tank edhe për një muaj dhe pastaj u fut në shishe.

Paraqesim edhe rezultatet e marra para aplikimit të procesit në kushte industriale:

Ashtu si në rastin eksperimental zgjodhëm përsëri fundin e fermentimit alkolik si moment më të përshtatshëm në implementimin e mikro-oksigjenimit. Nga analizat paraprake morëm raportin e mëposhtëm analitik:

1. Përqindja e alkolit % = 13.5 %
2. pH = 3.74
3. Indeksi i Përgjithshëm i Polifenoleve IPP me spektrofotometri në 280 nm = 77
4. Ngjyra me spektrofotometër në :

   420nm = 5.6; 520 nm = 8.8; 620nm = 2.1
5. Intensiteti i ngjyrës 15.7
6. Tonaliteti i ngjyrës 0.71

Perceptimi tanik gjatë vëzhgimit organoshqisor shfaqet i zgjeruar ndërsa intensiteti i ngjyrës i përfaqësuar nga antocianet na u paraqit i lartë duke shpresuar në rezultate të mira dhe përftimin e një vere me cilësi të lartë.

Çohet temperatura e lëngut në $15^{O}C$ dhe gjatë gjithë periudhës së mokrooksigjenimit u ruajt konstante në këtë temperaturë. Gjatë këtij procesi u përdorën edhe stava lisi me pjekuri mesatare për ti dhënë verës cilësitë e vjetërimit në butë barike lisi.

Duke marrë në konsideratë nevojën për oksigjen të polifenoleve për të realizuar strukturimin e duhur realizuam modelimin matematikor të procesit dhe përcaktuam dozën e oksigjenit të difuzuar të ndarë sipas një shpërndarje prej 25 mg/litër/ditë për një periudhë 15 ditore. U vazhdua me një dozim prej 15mg/litër/muaj për një periudhë tjetër 15 ditore; 10 mg/litër/muaj për 15 ditë; 5 mg/litër/muaj për 15 ditë të tjera dhe 1mg/litër/muaj për një periudhë tjetër 30 ditore.

Procesi u monitorua në vazhdimësi si nga ana organoshqisore ashtu edhe nga analizimi fiziko-kimik i ndryshimit në kohë të profilit polifenolik dhe në funksion të arritjes së një vere të mirë strukturuar. Rezultatet e analizave të profilit polifenolik në verë të realizuara në laboratorin e departamentit shkencor të kompanisë Italiane AEB do ti diskutojmë në vazhdim.

5.8 REZULTATE TË ANALIZAVE KOMPLEKSE

Ndërkohë paraqesim edhe raportet e marra nga analizat e profilit polifenolik në verë të realizuara në laboratorin e departamentit shkencor të kompanisë Italiane AEB në të dy aplikimet:

Tabela 5.3 *Rezultatet në fillim të procesit eksperimental pilot*

ANALIZAT E REALIZUARA	**Vera sipas teknikës tradicionale**	**Shpërndarja në përqindje**	**Vera me trajtim MOX**	**Shpërndarja në përqindje**
1. Ngjyra me spektrofotometri në				
a) Gjatësi vale 420 nm	3.2	31%	3.1	31%
b) Gjatësi vale 520 nm	6.2	60%	5.9	60%
c) Gjatësi vale 620 nm	0.9	9%	0.9	9%
d) Intensiteti i ngjyrës	10.3		9.9	
e) Tonaliteti i ngjyrës	0.51		0.52	
2. Antocianet në mg/l malvin monoglukozid				
a) Totali	581		528	
b) Të pa çngjyrosura	16	3%	15	3%
c) Të jonizuara	123	18%	119	20%
d) Të pa jonizuara	442	79%	394	77%
3. Flavonoidet në mg/l katekina				
a) Totali	1267		1191	
b) Jo të antocianizuara	685	54%	663	56%
c) Katekina nukleofile	526	42%	492	41%
d) Proantocianidinat	668	53%	597	50%
4. Indekset				
a) Indeksi i polifenoleve të përgjithshme IPP në gjatësi vale 280 nm	48		48	
b) Indeksi i maturimit	0		0	
c) Indeksi i oksidimit	0		0	
d) Antociane / Flavonoide		85%		80%
Degustimi organo-shqisor				
1. Intensiteti i ngjyrës	i lartë		i lartë	
2. Tonaliteti i ngjyrës	i kuq		i kuq	
3. Trupi i verës	mesatar		mesatar	
4. Perceptimi i nivelit tanik	i mirë		pothuajse i ngritur	
5.Shija e ngelur	mesatar		mesatar	
6.Zgjatja e shijësimit	mesatar		mesatar	

Tabela 5.4 *Rezultatet në fund të procesit eksperimental pilot*

ANALIZAT E REALIZUARA	**Vera sipas teknikës tradicionale**	**Shpërndarja në përqindje**	**Vera me trajtim MOX**	**Shpërndarja në përqindje**
1. Ngjyra me spektrofotometri në				
a) Gjatësi vale 420 nm	3.2	33%	3.4	34%
b) Gjatësi vale 520 nm	5.5	57%	5.6	56%
c) Gjatësi vale 620 nm	0.9	10%	1.0	10%
d) Intensiteti i ngjyrës	9.6		10.0	
e) Tonaliteti i ngjyrës	0.58		0.60	
2. Antocianet në mg/l malvin monoglukozid				
a) Totali	514		475	
b) Të pa çngjyrosura	21	4%	20	4%
c) Të jonizuara	110	17%	110	19%
d) Të pa jonizuara	384	79%	344	77%
3. Flavonoidet në mg/l katekina				
a) Totali	1314		1170	
b) Jo të antocianizuara	800	61%	695	59%
c) Katekina nukleofile	521	40%	499	43%
d) Proantocianidinat	668	51%	851	73%
4. Indekset				
a) Indeksi i polifenoleve të përgjithshme IPP në gjatësi vale 280 nm	50		47	
b) Indeksi i maturimit	0		0	
c) Indeksi i oksidimit	0		0	
d) Antociane / Flavonoide		64%		68%
Degustimi organo-shqisor				
1. Intensiteti i ngjyrës	mesatar		i mirë	
2. Tonaliteti i ngjyrës	i kuq		i kuq	
3. Trupi i verës	mjaftueshëm		i lartë	
4. Perceptimi i nivelit tanik	mjaftueshëm		mesatar	
5. Shija e ngelur	mesatare		mjaftueshëm	
6. Zgjatja e shijësimit	mesatar		i zgjatur	

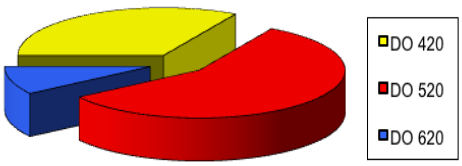
Tabela 5.5 *Rezultatet në fillim të procesit industrial*

ANALIZAT E REALIZUARA	**Vera sipas teknikës tradicionale**	**Shpërndarja në përqindje**	**Vera me trajtim MOX**	**Shpërndarja në përqindje**
1. Ngjyra me spektrofotometri në				
a) Gjatësi vale 420 nm	5.6	36%	5.4	35%
b) Gjatësi vale 520 nm	8.0	51%	7.9	60%
c) Gjatësi vale 620 nm	2.1	13%	2.1	14%
d) Intensiteti i ngjyrës	15.7		15.2	
e) Tonaliteti i ngjyrës	0.71		0.73	
2. Antocianet në mg/l malvin monoglukozid				
a) Totali	634		594	
b) Të pa çngjyrosura	47	7%	43	7%
c) Të jonizuara	159	18%	118	20%
d) Të pa jonizuara	428	75%	433	73%
3. Flavonoidet në mg/l katekina				
a) Totali	2179		2121	
b) Jo të antocianizuara	1546	71%	1506	71%
c) Katekina nukleofile	971	45%	937	44%
d) Proantocianidinat	1612	74%	1541	71%
4. Indekset				
a) Indeksi i polifenoleve totale IPP në gjatësi vale 280 nm	78		77	
b) Indeksi i maturimit	127		0	
c) Indeksi i oksidimit	0		0	
d) Antociane / Flavonoide		41%		39%
Degustimi organo-shqisor				
1. Intensiteti i ngjyrës	Shumë i lartë		Shumë i lartë	
2. Tonaliteti i ngjyrës	violet		violet	
3. Trupi i verës	i lartë		i lartë	
4. Perceptimi i nivelit tanik	pothuajse i lartë		pothuajse i ngritur	
5. Shija e ngelur	nul		mesatare	
6. Zgjatja e shijësimit	mjaftueshëm		mesatare	

Tabela 5.6 *Rezultatet në fund të procesit industrial*

ANALIZAT E REALIZUARA	Vera sipas teknikës tradicionale	Shpërndarja në përqindje	Vera me trajtim MOX	Shpërndarja në përqindje
1. Ngjyra me spektrofotometri në				
a) Gjatësi vale 420 nm	6.1	36%	6.6	36%
b) Gjatësi vale 520 nm	8.3	50%	8.9	49%
c) Gjatësi vale 620 nm	2.3	14%	2.4	14%
d) Intensiteti i ngjyrës	16.8		18.0	
e) Tonaliteti i ngjyrës	0.73		0.76	
2. Antocianet në mg/l malvin monoglukozid				
a) Totali	575		535	
b) Të pa çngjyrosura	57	10%	57	11%
c) Të jonizuara	167	19%	177	22%
d) Të pa jonizuara	351	71%	301	67%
3. Flavonoidet në mg/l katekina				
a) Totali	2007		1996	
b) Jo të antocianizuara	1431	71%	1461	73%
c) Katekina nukleofile	392	20%	887	44%
d) Proantocianidinat	1761	88%	1780	89%
4.Indekset				
a) Indeksi i polifenoleve të përgjithshme IPP në gjatësi vale 280 nm	75		76	
b) Indeksi i maturimit	95		114	
c) Indeksi i oksidimit	0		0	
d) Antociane / Flavonoide		40%		37%
Degustimi organo-shqisor				
1. Intensiteti i ngjyrës	Shumë i lartë		i lartë	
2. Tonaliteti i ngjyrës	violet		violet	
3. Trupi i verës	i lartë		i lartë	
4. Perceptimi i nivelit tanik	pothuajse i larte		i plotë	
5. Shija e ngelur	mesatare		mesatare	
6. Zgjatja e shijësimit	mjaftueshëm		i zgjatur	

Vera tradicionale në rastin eksperimental



Vera e mikro-oksigjenuar në rastin eksperimental

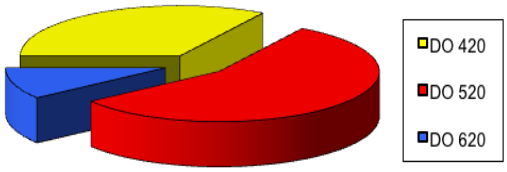
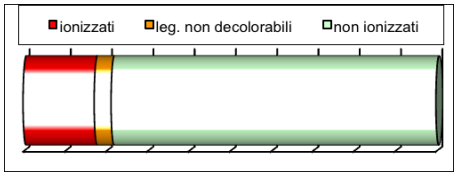


Figura 5.6 *Raporti i ndryshimit të ngjyrës për rastin eksperimental pilot*



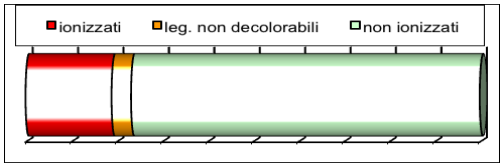
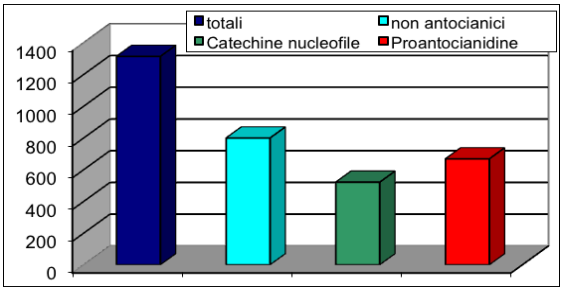


Figura 5.7 *Raporti i ndyshimit të antocianeve për rastin eksperimental pilot*



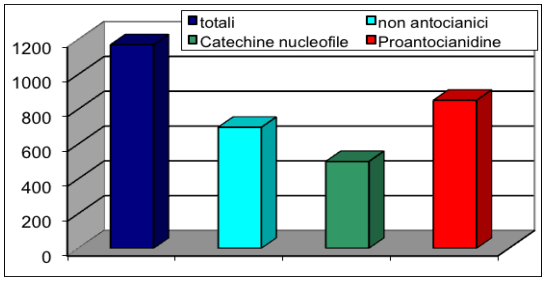
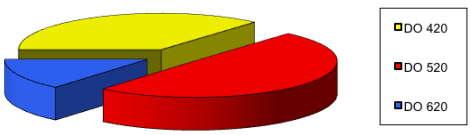


Figura 5.8 *Raporti i ndryshimit të flavonoideve për rastin eksperimental pilot*

Vera tradicionale në rastin industrial



Vera e mikro-oksigjenuar në rastin industrial

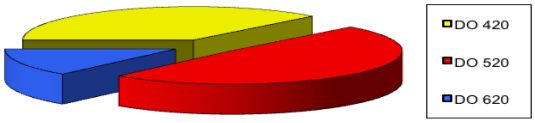
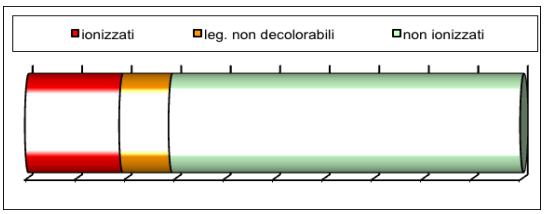


Figura 5.9 *Raporti i ndryshimit të ngjyrës për rastin industrial*



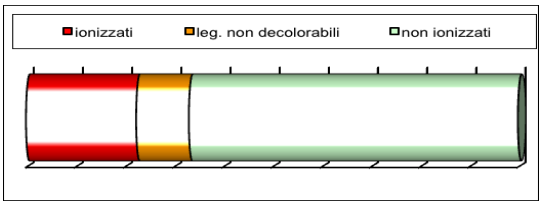
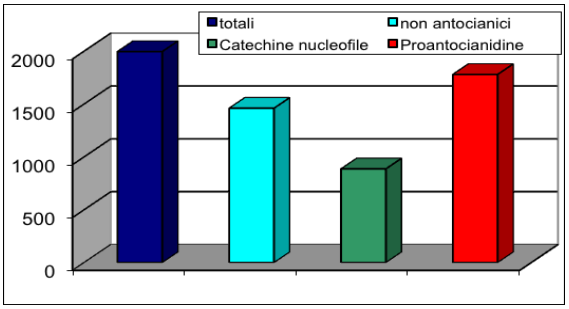


Figura 5.10 *Raporti i ndryshimit të antocianeve në rastin industrial*



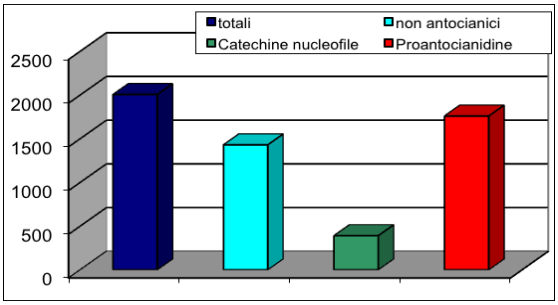
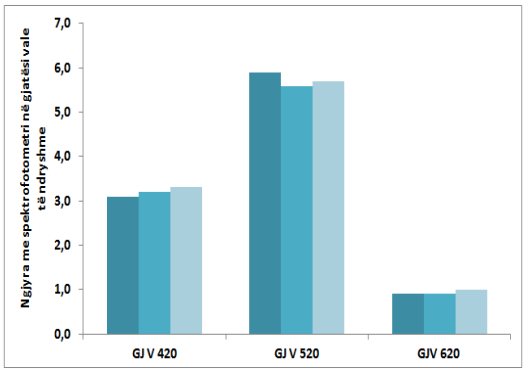
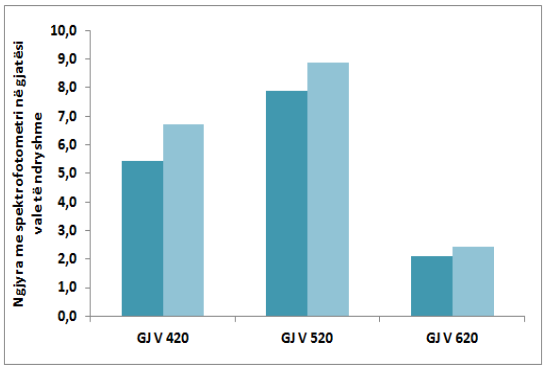


Figura 5.11 *Raporti i ndryshimit të flavonoideve në rastin industrial*

Shenim: Në paraqitjet grafike të mësipërme janë lënë shënimet në gjuhën italiane sepse fletë analiza është nxjerrë nga ditari ynë gjatë matjeve eksperimentale që kemi kryer në laboratorin e departamentit shkencor të kompanise Italiane AEB.

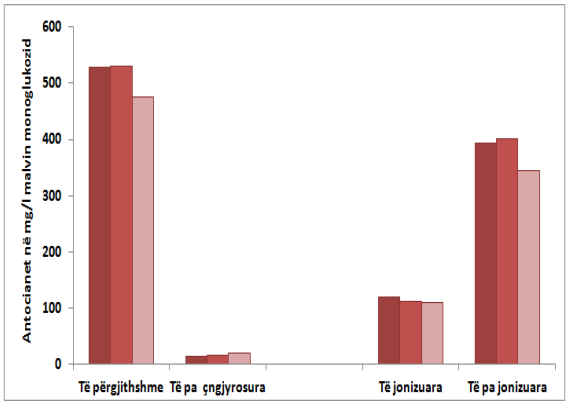
5.9 GRAFIKËT E NDËRTUAR SIPAS ANALIZAVE TE PROFILIT POLIFENOLIK NË RASTIN EKSPERIMENTAL DHE INDUSTRIAL

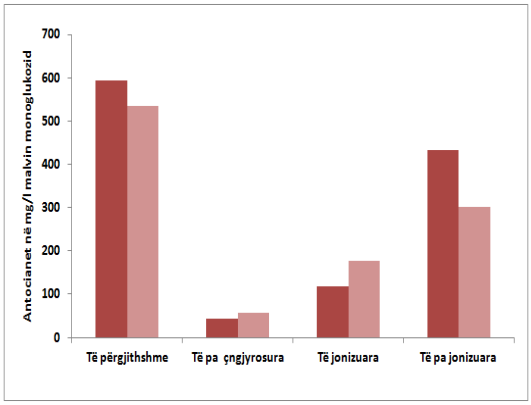




Rasti eksperimental pilot Rasti industrial

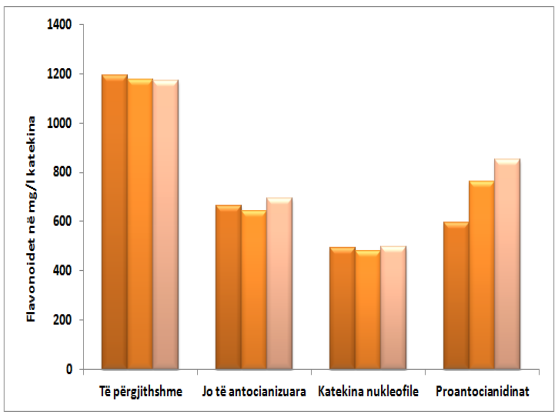
Figura 5.12 *Paraqitja grafike e ndryshimit të ngjyrës*

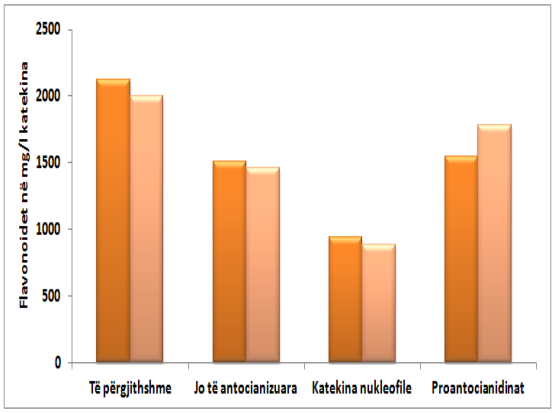




Rasti eksperimental pilot Rasti industrial

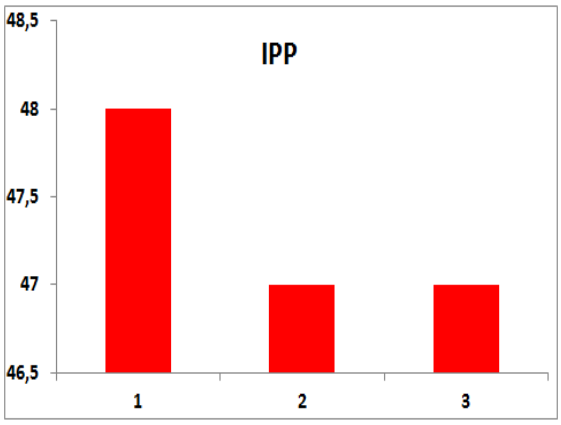
Figura 5.13 *Paraqitja grafike e ndyshimit të antocianeve*

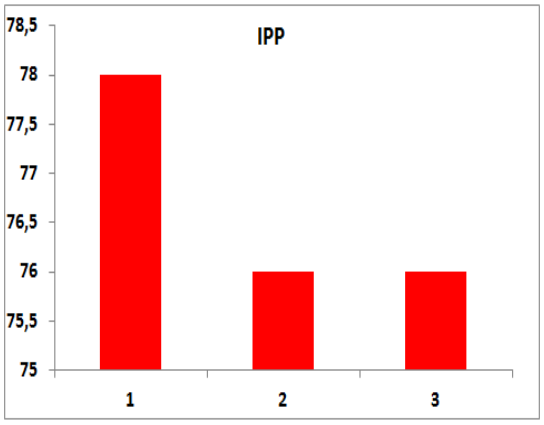




Rasti eksperimental pilot Rasti industrial

Figura 5.14 *Paraqitja grafike e ndryshimit të flavonoideve*





Rasti eksperimental pilot Rasti industrial

Figura 5.15 *Paraqitja grafike e ndryshimit të indeksit të polifenoleve te pergjithshme IPP në gjatësi vale 280 nm*

KAPITULLI VI

6. DISKUTIMI I REZULTATEVE

Sikundër shikojmë nga tabelat e analizave dhe nga grafikët në të dyja rastet, qoftë në aplikimin në tankun eksperimental dhe qoftë në tankun industrial kemi një ndryshim dhe stabilizim shumë më të shpejtë të parametrave polifenolike në verën e trajtuar me mikro-oksigjenim krahasuar me atë që maturohet në kushte tradicionale. Në përfundim të procesit të mikro-oksigjenimit nga analizat e tabelave të rezultateve shikojmë se kemi:

- Nga analizat e tabelave të rezultateve dhe grafikëve përkatës shikojmë se morëm rezultate me ngjashmëri në aplikimet e njëpasnjëshme në dy vite të ndryshme. Kemi të bëjmë me nje model të përshtatshëm aplikimi inxhinierik të monitorimit të procesit të mikro-oksigjenimit nëpërmjet ruajtjes së pandryshueshme të Indeksit të Përgjithshëm të Polifenoleve IPP në 280 nm Një stabilizim të intensitetit të ngjyrës si dhe një rritje të tonalitetit të saj.

- Po kështu shikojmë ndikimin që ushtron procesi i mikro-oksigjenimit në parametrat polifenolike.Vërehet një rritje e prodhimit të komponimeve polimerike të pigmentuara. Identifikojmë një rritje të intensitetit të ngjyrës qëdo të thotë se kemi një ulje të nivelit të antocianeve të lira. Kjo për shkak të përfshirjes së taninave dhe antocianeve në reaksionet e polikondensimit.

- Nga përfshirja e taninave në reaksionet e polimerizimit dhe polikondensimit në kemi një ulje të aromave barishtore dhe rrudhëse duke marrë shije të zbutura dhe të harmonizuara si nje impakt pozitiv të shtuar të këtij procesi.

- Përdorimi i komponimeve të ekstraktuara nga druri i lisit si çipsat ndihmojnë në tretshmërinë e procianidinave duke ruajtur kështu stabilitetin e antocianeve monomere.

- Nga ana tjetër vërehet një rritje e nivelit të proantocianidinave. Kemi një reduktim të nivelit të flavonoleve që ndërveprojnë me taninat në prani të oksigjenit të kontrolluar duke ndikuar direkt në aktivitetin antioksidues të tyre sepse flavonolet janë ndikuese të rëndësishme në kapacitetin antioksidant të verërave.

- Na rezulton në të njëjtën kohë një zhvillim dhe stabilizim i elementeve aromatike të verës duke mos patur aroma sulfuresh si dhe nxjerrje në pah të aromave të frutit, karakteristike të varietetit.

- Reaksionet midis komponimeve të ndryshme fenolike gjenerojnë ndryshimin e ngjyrës duke i dhënë asaj tonalitete të ndryshme.

- Në verën e mikro-oksigjenuar paraqitet një nivel më i larte i antocianeve të pergjithshme se në ate të pa mikro-oksigjenuar.Vera që i është nënshtruar procesit paraqet një nivel më të larte të intensitetit të ngjyres sesa në fillim të procesit dhe nga ajo që është tradicionale.

- Gjatë studimit tonë nuk u identifikuan rritje të nivelit të aciditetit total apo aromave të pakëndshme që lidhen me aktivizim apo rritje të aktivitetit mikrobik të shkaktuara nga *accetobakteret* apo *brettanomyces*. Duke eleminuar kushtet aerobike të zhvillimit të baktereve acetike apo të konsumit të oksigjenit, ne në të njëjtën kohë kemi të eleminuar kushtet anaerobike të zhvillimit të *brettanomyces*

- Edhe në këndvështrimin sensorial kemi identifikuar cilësi të spikatura në drejtimin e duhur të elementeve të degustuar të ngjyrës, aromës, shijes dhe trupit të verës së mikro-oksigjenuar.

- Oksigjeni i përdorur në fillim shkon për rritjen e fazës eksponenciale të shtimit të majasë që fementon biomasën. Ky shtim oksigjeni do të duhet të limitohet kur arrihet sasia e majase prej 10^5 lFu/maja e cila çon në fund fermentimin alkolik.

- Studimi tregoi se një modelim korrekt matematikor, duke marrë parasysh parametrat që pengojnë dhe nxitin tretshmërinë e oksigjenit në verë, na mundëson aplikimin e procesit të mikro-oksigjenimit pa kërkuar analiza shumë të shpeshta biokimike e për rrjedhojë ekonomizimin e procesit dhe një qasje drejt kostove gjithmonë e më të ulëta.

- Modelimi i aplikuar në këtë studim për difuzimin e oksigjenit dhe krijimin e kushteve të përshtatshme për tretshmërinë e tij në verë me qëllim orientimin e zhvillimit të polifenoleve në verë sjell një maturim të shpejtë dhe shtim te jetëgjatësisë së saj duke ndihmuar në modelimin dhe aplikimin e modelimit për monitorimin e sistemeve të transferimit të oksigjenit në verë në kushte tashmë industriale në shkallë të gjerë dhe kosto të ulët krahasuar me maturimin e verës në butë lisi.

KAPITULLI VII

7. PËRFUNDIME DHE REKOMANDIME

Përfundime

Nga konsiderata teorike dhe eksperienca të tjera synuam që përmes modelimit dhe verifikimit të modelit me prova eksperimentale të sjellim në jetë një produkt të përmirësuar, të stabilizuar dhe të ekonomizuar.

Përsa i përket tretshmërisë së oksigjenit në verë të konsideruar në presion atmosferik konstant mund të themi se ajo rritet kur:

- Zvogëlohet temperatura
- Rritet sipërfaqja e kontaktit lëng vere-oksigjen
- Ulet përqëndrimi i CO_2 të tretur
- Rritet përqëndrimi i alkolit

Ndërsa niveli i konsumit të oksigjenit të tretur në verë përgjatë proceseve enzimatike, mikrobiologjike dhe reaksioneve kimike rritet kur:

- Rritet temperatura
- Rritet përqëndrimi i polifenoleve
- Rritet pH

- Së pari u vu re ndikimi i madhësisë së flluskave të oksigjenit në shpejtësinë e difuzimit
- Efekti i dozës së O_2
- Madhësia e k_La
- Ndikimi i temperaturës
- Ndikimi i Ph
- Sasia e O_2 në parametrat e konsumit nga polifenolet
- Ndikimi negativ i sasive të larta të CO_2 të tretur në koeficentin e transferimit të masës

Kur aplikohet mikro-oksigjenimi duhet të pregatitemi paraprakisht duke zgjedhur varietetin, kohën dhe momentin e duhur si dhe të bëjmë modelimin paraprak matematik të sistemit të aplikimit duke vendosur fillimisht për dozën e oksigjenit që do të difuzohet.

- ✓ Ky proces është shumë i rëndësishëm dhe varet thelbësisht nga kompozimi i lëngut të verës që do i nënshtrohet këtij procesi.

- ✓ Bakteret acetike dhe brettanomyces janë bashkëshoqëruese në praninë e tyre në verë. Duke eleminuar kushtet aerobike të zhvillimit të baktereve acetike apo të konsumit të oksigjenit, ne në të njëjtën kohë kemi të minimizuar kushtet anaerobike të zhvillimit të *brettanomyces.*

- ✓ Kur kemi një përqëndrim të madh polifenolik, si dhe një fermentim alkolik i shkuar në fund me sasi të konsiderueshme të gazit karbonik të tretur, ne duhet të modelojmë sistemin me një rezervë shtimi oksigjeni me qëllim që të amortizojmë kundërshtitë e gazit karbonik në tretjen e oksigjenit të difuzuar.

- ✓ Studimi tregoi se një rëndësi të veçantë në modelimin e difuzimit të oksigjenit kishin edhe përbërjet e tjera të verës së futur në proces apo të fituara edhe nga procesi i fermentimit si prezenca e etanolit, prezenca e gazit të tretur si dhe të përbërjeve të tjera organike që ndodhen në verë.

- ✓ Ashtu si në studime të tjera edhe në studimin tonë u pa se tretshmëria e oksigjenit ndryshon në varësi të përqëndrimeve të ulëta të etanolit dhe të ndryshimit të temperaturës.

- ✓ Në të njëjtën kohë temperatura merr një rëndësi të veçantë për aplikimin e procesit pasi ajo lidhet drejtpërdrejtë me tretshmërinë e oksigjenit në verë.

- ✓ Një tjetër rezultat i thjeshtë, por i rëndësishëm lidhet me ndikimin e gjeometrisë së tankut. U pa se ka efekt të drejtpërdrejtë mbi rendimentin e oksigjenit të transferuar dhe raport i lartë: lartësi kolone / diametrin e kolonës.

- ✓ U përdoren disa ekuacione të thjeshta, të derivuar nga supozimi i një sjellje të thjeshtë hidro-dinamike të gurgullimit të flluskave. Këto ekuacione lejojnë vlerësimin shumë thjesht të ndikimit të parametrave operues dinamike e kinematike.

- ✓ Nga këto eksperimente si dhe nga interpretimi i tyre duke përdorur kiminë inxhinierike konvencionale, është shpresuar të jepet një kuptim më i mirë, dhe në

këtë mënyrë edhe një përdorim më i mirë i teknikës së mikro-oksigjenimit në procesin komples të verë- bërjes.

- ✓ Gjithashtu, siç përmendet në parathënie, çështja me më shumë interes e kësaj pune ishte sigurimi i të dhënave për përcaktimin e vlefshmërisë së hipotezës së transferimit total të oksigjenit të difuzuar.

- ✓ Po kështu u konstatua edhe nga aplikimi praktik se në momentet e para të fillimit të procesit nevojiten sasi më të mëdha të oksigjenit për shkak të nevojës më të lartë për oksigjen para fillimit të fermentimit malolaktik. Kjo u kuptua me fillimin e fermentimit malolaktik tek i cili ne ulëm dozën e oksigjenit të difuzuar për shkak të rritjes së pranisë së acetaldehideve.

- ✓ Nga grafiku dhe raporti analiktik u pa që nuk kemi diference të dukshme në ndryshimin e indeksit të përgjithshëm të polifenoleve IPP në të dyja rastet,qoftë eksperimental ashtu edhe industrial. Shihet vetëm një ulje e lehtë e IPP por kjo është brenda marzhit të gabimit analitik

- ✓ Ruajtja e pandryshuar e Indeksit të Përgjithshëm të Polifenoleve IPP në modelimin e sistemit të mikro-oksigjenimit ofron mundësinë e përdorimit si një parameter kyc në ndërtimin e kodeve së bashku me parametra të tjerë hidrodinamikë te lidhur me kinetikën e difuzimit në kushte enologjike për monitorimin e ekonomizuar të procesit të mikro-oksigjenimin në verë.

Rekomandime:

QË PROCESI I MIKRO-OKSIGJENIMIT TË JETË SA MË EFEKTIV REKOMANDOJMË:

1. Aplikimi i teknikes se mikro-oksigjenimit të fillojë në fund të fermenimit alkolik.

2. Përdorimin e pajisjeve speciale (përdorimi i difuzerëve që arrijnë ta shpërndajnë oksigjenin në grimca sa më të vogla).

3. Domosdoshmërinë e kontrollit të temperaturës gjatë procesit midis 14-18^{0}C.

4. Kontrollin e Ph midis niveleve 3.2 - 3.8 për minimizimin efekteve dytësore.

5. Domosdoshmërinë e kontrollit degustativ në mënyrë sa më të shpeshtë.

6. Ruajtjen e nivelit te SO_2 të lirë rreth 25mg/l për të mos lejuar *brettanomyces* por edhe jo më të lartë për të mos penguar efektin pozitiv të mikro-oksigjenimit.

7. Tanket duhen mbushur plotësisht deri në kapak për të mos lejuar akumulim të oksigjenit në hapsirat boshe dhe për rrjedhojë krijim të kushteve për zhvillime acetike apo bakteriale. Duke eleminuar kushtet aerobike të zhvillimit të baktereve acetike apo të konsumit të oksigjenit, ne në të njëjtën kohë kemi të minimizuar kushtet anaerobike të zhvillimit të *brettanomyces.*

8. Dozimin në mg/litër i cili është më efektiv se në ml/litër.

9. Nxitjen në të ardhmen e modeleve te mikro-oksigjenimit në verëra të reja që të shoqërohen edhe me ekstrakte të drurit të lisit që gjatë fermentimit alkolik.

10. Përdorimin e ruajtjes të pandryshuar të Indeksit të Përgjithshëm të Polifenoleve IPP në modelimin matematikor paraprak të procesit të mikro-oksigjenimit me përfshirjen e koeficentëve të transferimit të masës si udhezues për hidrodinamikën dhe kushtet enologjike për të lehtësuar dhe ekonomizuar mbarëvajtjen e sistemit të mikro-oksigjenimit.

LITERATURA

1. Parish, M., Wollan, D., and Paul, R. (2000) Micro-oxygenation – a review. Aust. NZ Grapegrower Win., 438, 47–50.

2. Atanasova, V., Fulcrand, H., Cheynier, V., and Moutounet, M. (2002) Effect of oxygenation on polyphenol changes occurring in the course of wine-making. Analyt. Chim. Acta, 458, 15–27.

3. Lemaire, T., Gilis, J. F., Fort, J. P., and Ducournau, P. (2002) Microoxygenation in extended maceration and early stages of red wine maturation – immediate effects and long term consequences, in Proceedings of the Eleventh Australian Wine Industry Technical Conference, October 2001, Adelaide (Blair, R. J., Williams, P. J., and Høj, P. B., Eds), pp. 33–43, AWITC Inc, Adelaide.

4. Paul, R. (2002) Micro-oxygenation – where now?, in Use of Gases in Winemaking. Proceedings ASVO Seminar, pp. 18–22, Australian Society of Viticulture and Oenology, Adelaide.

5. OIV (2012). International Code of Oenological Practices. International Organization of Vine and Wine, Paris.

6. Salmon, J. M. (2006) Interactions between yeast, oxygen and polyphenols during alcoholic fermentations: Practical implications.LWT- Food Sci. Technol., 39, 959–965.

7. Du Toit, W. J., Marais, J., Pretorius, I. S., and Toit M. (2006) Oxygen in must and wine: A review. S. Afr. J. Enol. Vitic. 27, 76–94.

8. Ortega-Heras, M. O., Rivero-Perez, M. D., Perez-Magarino, S.,Gonzalez-Huerta, C., and Gonzalez-Sanjose, M. L. (2008) Changes in the volatile composition of red wines during aging in oak barrels due to microoxygenation treatment applied before malolactic fermentation. Eur. Food Res. Technol., 226, 1485–1493.

9. Blauw, D. A. (2009) Micro-oxygenation in contemporary winemaking. Thesis, Cape Wine Academy, Stellenbosch, South Africa.

10. Kennedy, J. A. (2008) Grape and wine phenolics: Observations and recent findings. Cien. Inv. Agr. 35, 107–120.

11. Li, H., Guo, A., and Wang, H. (2008) Mechanisms of oxidative browning of wine. Food Chem., 108, 1–13.

12. McCord,J. (2003). Application of toasted oak and micro-oxygenation to ageing of Cabernet Sauvignon wines. *Australian & New Zealand Grapegrower & Winemaker*, **474**, 43-50,53.

13. Es-Safi, N., Fulcrand, H., Cheynier, V., and Moutounet, M. (1999) Studies on the acetaldehyde-induced condensation of (_)-epicatechin and malvidin 3-O-glucoside in a model solution system. J. Agric. Food Chem., 47, 2096–2102.

14. Du Toit, W. J., Lisjak, K., Marais, J., and du Toit, M. (2006). The effect of micro-oxygenation on the phenolic composition, quality and aerobic wine-spoilage microorganisms of different South African red wines. S. Afr. J. Enol. Vitic. 27, 57_67.

15. Castellari, M., Simonato, B., Tornielli, G. B., Spinelli, P., and Ferrafini, R. (2004) Effect of different enological treatment on dissolved oxygen in wines. Ital. J. Food Sci, 16, 387–397.

16. Mazza G., Fukumoto, L., Delaquis, P., Girard, B., and Ewert, B. (1999) Anthocyanins, phenolics and colour of Cabernet franc, Merlot and Pinot noir wines from British Columbia. J. Agric. Food Chem., 47, 4009–4017.

17. Brossaud, F., Cheynıer, V., and Noble, A. C. (2001) Bitterness and astringency of grape and wine polyphenols. Aust. J. Grape Wine Res., 7, 33–39.

18. Waterhouse, A. L. (2002) Wine Phenolics. Ann. NY Acad. Sci., 957, 21–36.

19. Monagas, M., Bartolome, B., and Gomez-Cordoves, C. (2005) Evolution of polyphenols in red wines from Vitis vinifera L. during aging in the bottle. Eur. Food Res. Technol., 220, 331–340.

20. Sun, B., Ricardo-da-Silva, J. M., and Spranger, M. I. (2001) Quantification of catechins and proanthocyanidins in several Portuguese grapevine varieties and red wines. Cien. Tec. Vitiv., 16, 23–34.

21. Sun, B., Spranger, I., Roque do Vale, F., Leandro, C., and Belchior, P. (2001) Effect of different winemaking technologies on phenolic composition in Tinta Miuda red wines. J. Agric. Food Chem., 49, 5809–5816.

22. Sartini, E., Arfelli, G., Fabiani, A., and Piva, A. (2007) Influence of chips, lees and micro-oxygenation during aging on the phenolic composition of a red Sangiovese wine. Food Chem., 104, 1599–1604.

23. Jones, P. R., Kwiatkowski, M. J., Skouroumounis, G. K., Francis, I. L., Lattey, K. A., Waters, E. J., Pretorius, I. S., and Hoj, P. B. (2004) Exposure of red wine to oxygen post-fermentation. If you can't avoid it, why not control it? Aust. NZ Wine Ind. J., 19, 17–24.

24. Schmidtke, L. M., Clark, A. C., and Scollary, G. R. (2011) Microoxygenation of red wine: Techniques, applications, and outcomes. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 51, 115–127

25. The chemistry of wine stabilization and treatments, 2nd Edn, Eds: P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean and D. Dubourdieu. Ch 13, pp. 387-428. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

26. Ribéreau-Gayon,P., Glories,Y., Maujean,A. & Dubourdieu,D. (2006b). Chemical nature,origins and consequences of the main organoleptic defects. In: Handbook of Enology.Volume 2. The chemistry of wine stabilization and treatments, 2nd Edn, Eds: P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean and D. Dubourdieu. Ch 8, pp. 233-284. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

27. Ribéreau-Gayon,P., Glories,Y., Maujean,A. & Dubourdieu,D. (2006c). Phenolic compounds. In: Handbook of Enology. Volume 2. The chemistry of wine stabilization and treatments, 2nd Edn, Eds: P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean and D. Dubourdieu. Ch 6, pp. 141-203. John Wiley & Sons Ltd, Chichester.

28. Spranger, M. I., Climaco, M.C., Sun, B., Eiriz, N., Fortunato, C., Nunes, A., Leandro, M. C., Avelar, M. L., and Belchior, A. P. (2004) Differentiation of red winemaking technologies by phenolic and volatile composition. Analyt. Chim. Acta, 513, 151–161.

29. Vivar-Quintana, A. M., Santos-Buelga, C., and Rivas-Gonzalo, J. C. (2002) Anthocyanin-derived pigments and colour of red wines. Analyt. Chim. Acta, 458, 147–155.

30. Cheynier, V., Fulcrand, H., Brossaud, F., Asselin, C., and Moutounet, M. (1998) Phenolic composition as related to red wine flavor, in Wine Flavor (Waterhouse, A. and Ebeler, S., Eds), pp. 124–141, American Chemical Society Symposium Series 174, American Chemical Society, New York.

31. Monagas, M., Bartolome, B., and Gomez-Cordoves, C. (2005) Updated knowledge about the presence of phenolic compounds in wine. Crit. Rev. Food Sci. Nutr., 45, 85–118.

32. Gawel, R. (1998) Red wine astringency: A review. Aust J Grape Wine R., 4, 74–95.

33. Arnold, R. A., Noble, A. C., and Singleton, V. L. (1980) Bitterness and astringency on phenolic interactions in wine. J. Agric. Food Chem., 28, 675–678.

34. Vidal, S., Francis, L., Guyot, S., Marnet, N., Kwiatkowski, M., Gawel, R., Cheynier, V., and Waters, E. J. (2003) The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidins in a wine-like medium. J. Sci. Food Agric., 83, 564–573.

35. Vidal, S., Francis, L., Noble, A., Kwiatkowski, M., Cheynier, V., and Waters, E. (2004) Taste and mouth-feel properties of different types of tannin-like polyphenolic compounds and anthocyanins in wine. Analyt. Chim. Acta, 513, 57–65.

36. Labarbe, B., Cheynier, V., Brossaud, F., Souquet, J. M., and Moutounet, M. (1999) Quantitative fractionation of grape proanthocyanidins according to their degree of polymerization. J. Agric. Food Chem., 47, 2719–2723.

37. Cano-Lopez, M., Pardo-Minguez, F., Lopez-Roca, J. M., and Gomez-Plaza, E. (2007) Chromatic characteristics and anthocyanin profile of a micro-oxygenated red wine after oak or bottle maturation. Eur. Food Res. Technol., 225, 127–132.

38. Zoecklein, W. B., Fugelsang, K. C., Gump, B. H., and Nury, F. S. (1995) Wine Analysis and Production, Chapman and Hall, New York.

39. Mateus N., Silva A. M. S., Santos-Buelga C., Rivas-Gonzalo J., and de Freitas V. (2002) Identification of anthocyanin–flavanol pigments in red wines by NMR and mass spectrometry. J. Agric. Food Chem., 50, 2110–2116.

40. Alcalde-Eon, C., Escribano-Bailon, M. T., Santos-Buelga, C., and Rivas-Gonzalo, J. C. (2006) Changes in detailed pigment composition of red wine during maturity and ageing. A comprehensive study. Anal. Chim. Acta, 563, 238–254.

41. Mateus, N., Carvalho, E., Carvalho, A. R. F., Melo, A., Gonzalez-Paramas, A. M., Santos-Buelga, C., Silva A. M. S., and de Freitas, V. (2003) Isolation and structural characterization of new acylated anthocyaninvinyl-flavanol pigments occurring in aging red wines. J. Agric. Food Chem., 51, 277–282.

42. Boido, E., Alcalde-Eon, C., Carrau, F., Dellacassa, E., and Rivas-Gonzalo, J. C. (2006) Aging effect on the pigment composition and colour of Vitis vinifera L. cv. Tannat wines. Contribution of the main pigment families to wine colour. J. Agric. Food Chem., 54, 6692–6704.

43. McCord, J. (2003) Application of toasted oak and micro-oxygenation to ageing of Cabernet sauvignon wines. Aust. NZ Grapegrower Win., 474, 43–53.

44. Nevares, I., Del Alamo, M., Carcel, L. M., Crespo, R., Martin, C., and Gallego, L. (2009) Measure the dissolved oxygen consumed by red wines in aging tanks. Food Bioprocess. Technol., 2, 328–336.

45. Cano-Lopez, M., Lopez-Roca, J. M., Pardo-Minguez, F., and Gomez Plaza, E. (2010) Oak barrel maturation vs. micro-oxygenation: Effect on the formation of anthocyanin-derived pigments and wine colour. Food Chem., 119, 191–195.

46. Rudnitskaya, A., Schmidtke, L. M., Delgadillo, I., Legin, A., and Scollary, G. (2009) Study of the influence of micro-oxygenation and oak chip maceration on wine composition using an electronic tongue and chemical analysis. Analyt. Chim. Acta, 642, 235–245.

47. Perez-Magarino, S., Ortage-Heras, M., Cano-Mozo, E., and Gonzalez- Sanjose, M. L. (2009). The influence of oak wood chips, microoxygenation treatment and grape variety on colour and anthocyanin and phenolic composition of red wines. J. Food Comp.

Anal., 22, 204–211.

48. Cejudo-Bastante, M. J., Hermosin-Gutierrez, I., and Perez-Coello,M. S. (2011) Micro-oxygenation and oak chip treatments of red wines: Effects on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Part I: Petit verdot wines. Food Chem. 124, 727–737.

49. Flecknoe-Brown, A. (2006) Diffusive methods of oxygenating wine: Simpler, better, lower-cost barrel replacement. Aust. NZ Grapegrower Win., 511, 64–69.

50. Rivero-Perez, M. D., Gonzalez-Sanjose, M. L., Muniz, P., and Perez- Magarino, S. (2008) Antioxidant profile of red-single variety wines microoxygenated before malolactic fermentation. Food Chem.,111, 1004–1011.

51. Devatine, A., Chiciuc I., Poupot, C., and Mietton-Peuchot, M. (2007) Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide. Chem. Eng. Sci., 62, 4579–4588.

52. Vidal, S., and Aagaard, O. (2008) Oxygen management during vinification and storage of Shiraz wine. Wine Industry Journal, 23(5), 56–63. http://www.winebiz.com.au.

54. Kelly, M. and Wollan, D. (2003) Micro-oxygenation of wine in barrels. Aust. NZ Grapegrower Win., Annual Technical Issue, 473, 29.

54. Oliveira, C. M., Ferreira, A. C. S., de Freitas, V., and Silva, A. M. S. (2011) Oxidation mechanisms occuring in wines. Food Res. Int., 44, 1115–1126.

55. Remy, S., Fulcrand, H., Labarde, B., Cheynier, V., and Moutounet, M. (2000) First confirmation in red wine of products resulting from direct anthocyanin–tannin reactions. J. Sci. Food Agric., 80, 745–751.

56. Salas, E., Atanasova, V., Poncet-Legrand, C., Meudec, E., Mazauric, J. P. and Cheynier V. (2004) Demonstration of the occurrence of flavanol–anthocyanin adducts in wine and in model solutions. Analyt. Chim. Acta, 513, 325–332.

57. Atanasova V., Fulcrand, H., Le Guerneve, C., Cheynier, V., and Moutounet, M. (2002) Structure of a new dimeric acetaldehyde malvidin 3-glucoside condensation product. Tetrahedron Lett., 43, 6151–6153.

58. Santos-Buelga, C., Bravo-Haro, S., and Rivas-Gonzalo, J. C. (1995). Interactions between catechin and malvidin-3-monoglucoside in model solutions. Z. Lebensm. Unters. Forsch., 201, 269–274.

59. Fulcrand, H., Cheynier, V., Oszmianski, J., and Moutounet, M. (1997) An oxidized tartaric acid residue as a new bridge potentially competing with acetaldehyde in flavan-3-ol condensation. Phytochemistry, 46, 223–227.

60. Drinkine, J., Lopes, P., Kennedy, J.A., Teissedre, P. L., and Saucier, C. (2007) Ethylidene-bridged flavan-3-ols in red wine and correlation with wine age. J. Agric. Food Chem., 55, 6292–6299.

61. P. H. Calderbank (1967): The continuous phase heat and mass-transfer properties of dispersions.

62. Halliday, J. & Johnson, H. (2003): The art and science of wine, Mitchell Beazley, London

63. Jones, G. P., Asenstorfer, R. E., Iland, P. G. & Waters, E. J. (1999): Colour, phenolics and tannins in wines. Eds: R. J. Blair, A. N. Sas, P. F. Hayes & P. B. Høj. Proceedings of the Tenth Australian Wine Industry Technical Conference, August 1998, Adelaide. AWITC Inc, Adelaide

64. Cheynier, V. (2002): Oxygen in wine and its role in phenolic reactions during aging. In: Usesof gases in winemaking. Eds: M. Allen, S. Bell, N. Rowe and G. Wall.Proceedings ofthe Australian Society of Viticulture and Oenology Seminar, October 2002, Adelaide.ASVO, Adelaide

65. Ribéreau-Gayon, P., Glories,Y., Maujean,A. & Dubourdieu,D. (2006a): Aging red wines invat and barrel: phenomena occuring during aging. In: Handbook of Enology. Volume 2.

66. The chemistry of wine stabilization and treatments, 2nd Edn, Eds: P. Ribéreau-Gayon, Y. Glories, A. Maujean & D. Dubourdieu. Ch 13, pp. 387-428. John Wiley & Sons Ltd, Chichester

67. Devatine A., Chiciuc I., Poupot C., Mietton-Peuchot M., 2007: Micro-oxygenation of wine in presence of dissolved carbon dioxide, Chemical Engineering Science, 62, 4579-4588

68. Ribéreau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A. & Dubourdieu, D., (2000): The chemistry of wine stabilization and treatments. In: Ribéreau-Gayon P. Handbook of Enology, vol 2. Wiley, Chichester, England

69. Nevares, I., and Del Alamo, M. (2008). Measurement of dissolved oxygen during red wines tank aging with chips and microoxygenation. Analyt. Chim. Acta, 621, 68–78.

70. Gomez-Plaza, E., and Cano-Lopez, M. (2011) A review on microoxygenation of red wines: Claims, benefits and the underlying chemistry. Food Chem., 125, 1131–1140.

71. Lessica, M., and Kosmerl, T. (2009) Micro-oxygenation of red wines. Acta Agric. Slovenica, 93, 327–336.

72. Dallas, C., Ricardo da Silva, J. M., and Laureano, O. (1996) Products formed in model wine solutions involving anthocyanins, procyanidin B2, and acetaldehyde. J. Agric. Food Chem., 44, 2402–2407.

73. Garcia-Falcon,M.S., Perez-Lamela,C., Martinez-Carballo,E. & Simal-Gandara,J. (2007).Determination of phenolic compounds in wines: Influence of bottle storage of youngred wines on their evolution. Food Chemistry, **105**(1), 248-259.

74. Rivas-Gonzalo, J. C., Bravo-Haro, S., and Santos-Buelga, C. (1995) Detection of compounds formed through the reaction of malvidin-3-monoglucoside and catechin in the presence of acetaldehyde. J. Agric. Food Chem., 43, 1444–1449.

75. Francia-Aricha, E. M., Guerra, M. T., Rivas-Gonzalo, J. C., and Santos-Buelga, C. (1997) New anthocyanin pigments formed after condensation with flavanols. J. Agric. Food Chem., 45, 2262–2265.

75. Osborne, J. P., Mira de Orduna, R., Pilone, G. J., and Liu, S. Q. (2000) Acetaldehyde metabolism by wine lactic acid bacteria. FEMS Microbiol.Lett.,191, 51–55

77. Escribano-Bailon, T., Alvarez-Garcia, M., Rivas-Gonzalo, J. C., Heredia, F. J., and Santos-Buelga, C. (2001) Color and stability of pigments derived from the acetaldehyde-mediated condensation between malvidin 3-o-glucoside and (+)- catechin. J. Agric. Food Chem., 49, 1213–1217.

78. Bakker, J., Picinelli, A., and Bridle, P. (1993) Model wine solutions: Colour and composition changes during ageing. Vitis, 32,111–118.

79. Bishop, P. D., and Nagel, C. W. (1984) Characterization of the condensation product of malvidin 3,5-diglucoside and catechin. J. Agric. Food Chem., 32, 1022–1026.

80. Romero, C., and Bakker, J. (2000) Anthocyanin and colour evolution during maturation of four port wines: Effect of pyruvic acid addition. J. Sci. Food Agric., 81, 252–260.

81. Sardeing,R.,Painmanakul,P.,Hébrard,G.,2006. Effect of surfactants on liquid-side mass transfer coefficient singas–liquid systems: a first step to modelling. Chemical Engineering Science61,6249–6260.

82. Treybal, R.E.,1980. Mass-transfer Operations. Thirded.McGraw-Hill,NewYork. p. 142.

83. Romero, C., and Bakker, J. (2000) Effect of acetaldehyde and several acids on the formation of vitisin A in model wine anthocyanin and colour evolution. Int. J. Food Sci. Technol., 35, 129–140.

84. Guadalupe, Z., and Ayestaran, B. (2008) Changes in the colour components and phenolic content of red wines from Vitis vinifera L. Cv. ‘Tempranillo’ during vinification and aging. Eur. Food Res. Technol., 228, 29–38.

85. Fulcrand, H., Benabdeljalil, C., Rigaud, J. Cheynier, V., and Moutounet, M. (1998) A new class of wine pigments generated by reaction between pyruvic acid and grape anthocyanins. Phytochemistry, 47, 1401–1407.

72. Mateus, N., de Pascual-Teresa, S., Rivas-Gonzalo, J. C., Santos-Buelga, C., and de Freitas, V. (2002) Structural diversity of anthocyanin derived pigments in port wines. Food Chem., 76, 335–342.

86. Cameira dos Santos, P. J., Brillouet, J. M., Cheynier, V., and Moutounet, M. (1996) Detection and partial characterisation of new anthocyanins derived pigments in wine. J. Sci. Food Agric., 70, 204–208.

87. Bakker, J., Bridle, P., Honda, T., Kuwano, H., Saito, N., Terahara, N., and Timberlake, C. F. (1997) Identification of an anthocyanin occurring in some red wines. Phytochemistry, 44, 1375–1382.

88. Fulcrand, H., Cameira dos Santos, P., Sarni Manchado, P., Cheynier, V., and Favre Bonvin, J. (1996) Structure of new anthocyaninderived wine pigments. J. Chem. Soc, Perkin Trans. 1, 7, 735–739.

89. Mateus, N., Silva, A. M. S., Rivas-Gonzalo, J. C., Santos-Buelga, C., and de Freitas, V. (2003) A new class of blue anthocyaninderived pigments isolated from red wines. J. Agric. Food Chem., 51, 1919–1923.

90. Waterhouse,A.L. (2004). Scientists seek data on micro-oxygenation. *Wines & Vines*, **June**,28-29.

91. Chira, K., Pacella, N., Jourdes, M., and Teissedre, P. L. (2011). Chemical and sensory evaluation of Bordeaux wines (Cabernet-Sauvignon and Merlot) and correlation with wine age. Food Chem., 126, 1971–1977.

92. Schmıdtke, L. M., Rudnıtskaya, A., Salıba, A. J., Blackman, J. W., Scollary, G. R., Clark, A. C., Rutledge, D. N., Delgadıllo, I., and Legın A. (2010) Sensory, chemical, and electronic tongue assessment of micro-oxygenated wines and oak chip maceration:Assessing the commonality of analytical techniques. J. Agric. Food Chem., 58, 5026–5033.

93. Wildenradt,H.L. & Singleton,V.L. (1974). The production of aldehydes as a result of oxidation of polyphenolic compounds and its relation to wine aging. *American Journal of Enology and Viticulture,* **25**(2), 119-126.

94. Zoecklein,B.W., Carey,R. & Sullivan,P. (2002). Current theory and applications of microoxygenation. *Wine East*, **30**(3), 28-34.

95. Mateus, N., OliveiraJ., Pissarra, J., Gonzalez-Paramas A. M., Rivas-Gonzalo, J. C., Santos-Buelga, C., Silva A. M. S., and de Freitas, V. (2006) A new vinyl pyranoanthocyanin pigment occurring in aged red wine. Food Chem., 97, 689–695.

96. Wang, H., Race, E. J., and Shrikhande, A. J. (2003) Anthocyanin transformation in Cabernet Sauvignon wine during aging. J. Agric. Food Chem., 51, 7989–7994.

97. Cejudo-Bastante, M. J., Perez-Coello, M. S., and Hermosin-Gutierrez, I. (2011) Effect of wine micro-oxygenation treatment and storage period on colour-related phenolics, volatile composition and sensory characteristics. Food Sci. Technol., 44, 866–874.

98. Tao, J., Dykes, S. I., and Kılmartın, P. A. (2007) Effect of SO2 concentration on polyphenol development during red wine micro-oxygenation. J. Agric. Food Chem., 55, 6104–6109.

99. Bakker, J., and Timberlake, C. F. (1997) Isolation, identification, and characterization of new colour-stable anthocyanins occurring in some red wines. J. Agric. Food Chem., 45, 35–43.

100. Rentzsch, M., Schwarz, M., and Winterhalter, P. (2007) Pyranoanthocyanins – an overview on structures, occurrence, and pathways of formation. Trends Food Sci. Technol., 18, 526–534.

101. Morata A., Calderon F., González M. C., Gómez-Cordovés M. C., and Suárez J. A. (2007) Formation of the highly stable pyranoanthocyanins (vitisins A and B) in red wines by the addition of pyruvic acid and acetaldehyde. Food Chem., 100, 1144–1152.

102. Garde-Cerdan, T., and Ancin-Azpilicueta, C. (2006) Review of quality factors on wine ageing in oak barrels. Trends Food Sci. Technol. 17, 438–447.

103. Jordao, A. M., Rıcardo-Da-Silva, J. M., Laureano, O., Mullen, W., and Crozier, A. (2008) Effect of ellagitannins, ellagic acid and volatile compounds from oak wood on the (+)-catechin, procyanidin B1 and malvidin-3-glucoside content of model wines. Aust. J. Grape Wine Res., 14, 260–270.

104. Jarauta, I., Cacho, J., and Ferreira, V. (2005) Concurrent phenomena contributing to the formation of the aroma of wine during aging in oak wood: An analytical study. J. Agric. Food Chem. 53, 4166–4177.

105. Canas, S., Silva, V., and Belchior, A. P. (2008) Wood related chemical markers of aged wine brandies. Cien. Tec. Vitiv., 23, 45–52.

106. Hernandez-Orte, P., Lapena, A. C., Escudero, A., Astraın, J., Baron, C., Pardo, I., Polo, L., Ferrer, S., Cacho, J., and Ferreria, V. (2009) Effect of micro-oxygenation on the evaluation of aromatic compounds in wines: Malolactic fermentation and ageing in wood. Food Sci. Technol., 42, 391–401.

107. Perez-Prieto, L. J., Loapez-Roca, J. M., Martianez-Cutillas, A., Mianguez, F. P., and Gomez-Plaza, E. (2002) Maturing wines in oak barrels. Effects of origin, volume and age of the barrel on the wine volatile composition. J. Agric. Food Chem., 50, 3272–3276.

108. Perez-Prieto, L. J., Hera-Orts, M. L., Lopez-Roca, J. M., Fernandez- Fernandez, J. I., and Gomez-Plaza, E. (2003) Oak-matured wines: Influence of the characteristics of the barrel on wine colour and sensory characteristics. J. Sci. Food Agric., 83, 1445–1450.

109. Carlton, W. K., Gump, B., Fugelsang, K., and Hasson, A. S. (2007). Monitoring acetaldehyde concentrations during micro-oxygenation of red wine by headspace solid-phase microextraction with on-fiber derivatization. J. Agric. Food Chem., 55, 5620–5625.

110. Moutounet, M., Mazauric, J. P., Ducournau, P., and Lemaire, T. (2001) Microoxygénation des vins. Principe et applications technologiques. Ind. Bevande, 30, 253–258.

111. Perez-Magarino, S., Iglesias, M. S., Heras, M. O., Huerta, C. G., and Sanjose, M. L. G. (2007) Colour stabilization of red wines by microoxygenation treatment before malolactic fermentation. Food Chem., 101, 881–893.

112. Castellari, M., Matricardi, L., Arfelli, G., Galassi, S., and Amati, A. (2000) Level of single bioactive phenolics in red wine as a function of the oxygen supplied during storage. Food Chem., 69, 61–67.

113. Del-Carmen Llaudy, M. C., Canals, R., Gonzalez-Manzano, S., Canals, J. M., Santos-Buelga, C., and Zamora, F. (2006) Influence of microoxygenation treatment before oak aging on phenolic compounds composition, astringency and colour of red wine. J. Agric. Food Chem., 54, 4246–4252.

114. Cano-Lopez, M., Pardo-Minguez, F., Lopez-Roca, J. M., and Gomez-Plaza, E. (2006) Effect of microoxygenation on anthocyanin and derived pigment content and chromatic characteristics of red wines. Am. J. Enol. Vitic., 57, 325–331.

115. Cano-Lopez, M., Pardo-Minguez, F., Schmauch, G., Saucier, C., Teissedre, P. L., Lopez-Roca, J. M., and Gomez-Plaza, E. (2008) Effect of microoxygenation on colour and anthocyanin-related compounds of wines with different phenolic contents. J. Agric.Food Chem., 56, 5932–5941.

116. Timberlake,C.F. & Bridle,P. (1976). Interactions between anthocyanins, phenolic compounds, and acetaldehyde and their significance in red wines. American Journal of Enology and Viticulture, **27**(3), 97-105.

117. Versari,A., Boulton,R.B. & Parpinello,G.P. (2008). A comparison of analytical methods for measuring the color components of red wines. Food Chemistry, **106**(1), 397-402.

118. Vidal,S., Francis,L., Guyot,S., Marnet,N., Kwiatkowski,M.J., Gawel,R., Cheynier,V. &Waters,E.J. (2003). The mouth-feel properties of grape and apple proanthocyanidinsin a wine-like medium. Journal of the Science of Food and Agriculture, **83**(6), 564-573.

119. Gonzalez-del Pozo, A., Arozarena, I., Noriega, M., Navarro, M., and Casp, A. (2010) Short and long-term effects of micro-oxygenation treatments on the colour and phenolic composition of a Cabernet sauvignon wine aged in barrels and/or bottles. Eur. Food Res. Technol., 231, 589–601.

120. Rayne, S., Sheppard, S., Di Bello, T., and Eggers, N. J. (2011) Chromatic characteristics and optically derived compositional descrIPPors of micro-oxygenated

wines from Vitis vinifera cv. Merlot and Cabernet sauvignon. Food Bioprocess. Technol., 4,254–265.

121. De Beer, D., Joubert, E., Marais, J., and Manley, M. (2008) Effect of oxygenation during maturation on phenolic composition, total antioxidant capacity, colour and sensory quality of Pinotage wine. S. Afr. J. Enol. Vitic., 29, 13–25.

122. Parpinello, G. P., Plumejeau, F., Maury, C., and Versari, A. (2012) Effect of micro-oxygenation on sensory characteristics and consumer preference of Cabernet Sauvignon wine. J. Sci. FoodAgric., 92, 1238_1244.

123. Cejudo-Bastante, M. J., Hermosín-Gutierrez, I., and Perez-Coello, M. S. (2012) Improvement of Cencibel red wines by oxygen addition after malolactic fermentation: Study on colour-related phenolics, volatile composition, and sensory characteristics. J. Agric. Food Chem., 60, 5962_5973.

124. Del Alamo, M., Nevares, I., Gallego, L., Fernandez de Simon, B., and Cadahia, E. (2010) Micro-oxygenation strategy depends on origin and size of oak chips or staves during accelerated red wine aging Analyt. Chim. Acta, 660, 92–101.

125. Rodriguez-Bencomo, J. J., Ortega-Heras, M., Perez-Magarıno, S., Gonzalez-Huerta, C., and Gonzalez-San Jose, M. L. (2008). Importance of chip selection and elaboration process on the aromatic composition of finished wines. J. Agric. Food Chem., 56, 5102–5111.

126. Arfelli, G., Sartini, E., Corzani, C., and Fabiani, A. (2011) Chips, lees, and micro-oxygenation: Influence on some flavors and sensory profile of a bottled red Sangiovese wine. Eur. Food Res. Technol., 233, 1–10.

127. Kontoudakis, N., Gonzalez, E., Gil, M., Esteruelas, M., Fort, F., Canals, J. M., and Zamora, F. (2011) Influence of wine pH on changes in color and polyphenol composition induced by micro-oxygenation. J. Agric. Food Chem., 59, 1974–1984.

ARTIKUJ SHKENCORË

1. Buzo.R.,Malollari I.,Mane E., *Ndikimi optimizues i faktorëve inxhinierikë të shkëmbimit të masës gjatë mikro-oksigjenimit të verës,* Buletini i Shkencave Natyrore, Nr11, 2011

2. Buzo.R., Malollari I.,Mane E., *Study of mass exchange factors during micro-oxygenation and secondary effects on wine quality,* Buletini i Shkencave Natyrore, Special 2011

3. R.Buzo., I.Malollari.,V.Lajqi Makolli**.,** *Better understanding natyre of difusion process during wine microoxygenation*., Natura Montenegrina Mali i Zi 2014 .

4. **R.Buzo**.,I.Malollari.,V.Lajqi Makolli**.,** *Chemical and physical arrangenment and ecological impact of red wine micro-oxygenations***.** Journal of Environmental Protection and Ecology,Vol.12, Nr.2 ,2014

5.V.Lajqi Makolli.,I.Malollari., **R.Buzo.,** *Improving the understanding of migration throught FT-IR analysis of some food packaging polymers,* Journal of Environmental Protection and Ecology,Vol 15, Nr 1, 169-176, 2014

6. Buzo.R., Malollari I., *Modelimi dhe aplikimi praktik i procesit të mikro-oksigjenimit të verës,* Buletini i Shkencave Natyrore Nr 17, 2014.

PJESËMARRJE NË KONFERENCA

1. **R.Buzo.,** *Aspekte Ligjore në Cilësine dhe Sigurinë e Produkteve Ushqimore*. Konferenca Kombëtare e Kimisë , Tiranë 20 Tetor 2011.

2. Buzo.R.,Malollari I.,Mane E., *Impact of malolactic fermentation in the optimization of inginiering factors of mass transfer during microoxygenation of wine*.International Conference :Biotechnological developments. Tiranë 20-21 Nëntor 2011

3. Anisa Peculi.,Mesim Meta.,Gazmend Zeneli.,**Redi Buzo.,**Luana Harizaj.,Eranda Mane,*Assessment of drying techniqyes for production of raisin and reinforced wine from an Albanian autochthonous and a French grape variety***.** International Conference :Biotechnological Developments. Tiranë 20-21 Nentor 2011

4. Redi Buzo.,Ilirjan Malollari., *Hartimi i një modeli të procesit të mikro-oksigjenimit të verës me përfshirjen e koeficientëve të mbartjes dhe aplikimi real***.,**Konferenca Shkencore "Fakulteti i Shkencave te Natyres ne 100 vjetorin e Pavarësise" 22-23 Nëntor 2012

5. Redi Buzo.,Ilirjan Malollari., *Enviromental impacts in caracterisation of polyphenolic changes during red wine microoxygenation*, 5th International Symposium of Ecologists of Montenegro. Tivat, Mali i Zi 02-05 Nëntor 2013.

6. V.Lajqi Makolli.,I.Malollari.,**R.Buzo**.,*Ecological and chemical indications for improving packaged food safety*, 5th International Symposium of Ecologists of Montenegro. Tivat, Mali i Zi 02-05 Nëntor 2013.

7. R.Buzo.,I.Malollari.,V.Lajqi Makolli**.,** *Evaluation of polyphenolic changes during wine microoxygenation and environmental indication*, 2nd International Conference Research and Education in Natural Sciences. Shkodër, Nëntor 2013

8. V.Lajqi Makolli.,I.Malollari., **R.Buzo**.,*Improving the understanding of migration throught FT-IR analysis of some food packaging polymers*, , 2nd International Conference Research and Education in Natural Sciences. Shkodër, Nëntor 2013

9. V.Lajqi Makolli.,I.Malollari.,**R.Buzo.,** *Food safety from polymer packaging materials and its reflection to specific legislation.* 4thInternational Conference of Ecosystems (ICE2014), Tirana, Albania, 23 – 26 Maj, 2014