UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Consorțiu: **Universitatea Stat din Moldova, Institutul de Dezvoltare a Societății Informaționale, Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu" din Cahul**

ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚE ALE NATURII

Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 543.94:542.943:663.26(0432)

TAȘCA CORINA

STUDIUL PROCESELOR DE OXIDO-REDUCERE ÎN FERMENTAREA ANAEROBĂ A BIOMASEI ÎN PREZENȚA ANTIOXIDANȚILOR

145.01 - CHIMIE ECOLOGICĂ

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

CHIȘINĂU, 2025

Teza a fost elaborată în cadrul Institutului de Chimie, a Universității de Stat din Moldova și în cadrul Centrului de Oenologie al Universității Tehnice a Moldovei. Implementarea procesului de fermentație anaerobă la scară industrială a fost realizată în cadrul întreprinderii SRL „Garma Grup".

Conducători științifici

DUCA Gheorghe	profesor universitar, doctor habilitat în științe chimice, academician. Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova
STURZA Rodica	profesor universitar, doctor habilitat în științe tehnice, m. cor. AȘM, Universitatea Tehnică a Moldovei

Componența Comisiei de Doctorat:

GLADCHI Viorica	profesor universitar, doctor în științe chimice, Universitatea de Stat din Moldova- ***președinte***
DUCA Gheorghe	profesor universitar, doctor habilitat în științe chimice, academician. Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova- ***conducător de doctorat***
STURZA Rodica	profesor universitar, doctor habilitat în științe tehnice, m. cor. AȘM, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău – ***conducător de doctorat***
COVALIOVA Olga	conferențiar cercetător, doctor habilitat în științe chimice, Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova- ***referent oficial***
ARSENE Ion	conferențiar universitar, doctor în științe chimice, Universitatea Pedagogică de Stat „Ion Creangă" din Chișinău- ***referent oficial***
SUBOTIN Iurie	conferențiar universitar, doctor în științe chimie, Universitatea Tehnică a Moldovei, Chișinău– ***referent oficial***

Susținerea va avea loc la data de **30.10.2025**, ora **14:00** în cadrul Ședinței Comisiei de susținere publică a tezei de doctorat din cadrul Școlii Doctorale Științe ale Naturii, USM.
Sediul – Universitatea de Stata din Moldova), str. M. Kogălniceanu 65 A, blocul 3, sala 332, MD-2009, Chișinău, Moldova.

Teza de doctor și rezumatul pot fi consultate la Biblioteca Națională a Republicii Moldova, Biblioteca Centrală a Universității de Stat din Moldova (MD 2009, mun. Chișinău, str. Alexei Mateevici 60), pe pagina web a ANACEC (http://www.anacec.md) și pe pagina web a USM (http://www.usm.md).

Rezumatul a fost expediat la "17" septembrie 2025

Președintele Comisiei de Doctorat
profesor universitar, doctor în științe chimice, Universitatea de Stat din Moldova — (semnătura) **GLADCHI Viorica**

Conducător științific
profesor universitar, doctor habilitat în științe chimice, academician, Institutul de Chimie, USM — (semnătura) **DUCA Gheorghe**

Conducător științific
profesor universitar, doctor habilitat în științe tehnice, m. cor. AȘM, Universitatea Tehnică a Moldovei, — (semnătura) **STURZA Rodica**

Autor: — (semnătura) **TAȘCA Corina**

© Tașca Corina, 2025

CUPRINS

REPERELE CONCEPTUALE ALE CERCETĂRII 4
1. CARACTERISTICA BIOMASEI REZULTATE DIN PROCESE AGROINDUSTRIALE ȘI A POSIBILITĂȚILOR DE VALORIFICARE ÎN CONTEXTUL BIOECONOMIEI CIRCULARE 7
1.1 Biomasa rezultată din producerea alcoolului etilic și industria vinicolă– caracteristica si posibilitățile de utilizare 7
1.2 Compoziția chimică și proprietățile bioactive ale tescovinei de struguri 8
1.3 Caracteristica proceselor de fermentație aerobă și anaerobă a biomasei rezultată din procese agroindustriale. Posibilități de optimizare a proceselor de fermentație 9
2. MATERIALE ȘI METODE 10
2.1 Materiale de cercetare și caracterizarea substanțelor utilizate 10
2.2 Metode de analiză 10
3. STUDIUL PROCESELOR REDOX DE FERMENTAȚIE A BIOMASEI PROVENITE DE LA PRODUCEREA ALCOOLULUI ETILIC 12
3.1 Determinarea indicilor fizico-chimici a biomasei utilizate și selectarea substanțelor biologic active pentru aplicare în procesele fermentative 12
3.2 Evaluarea activității antioxidante a substanțelor biologic active 12
3.3 Analiza impactului unor SBA asupra cineticii de fermentație aerobă a borhotului de cereale 13
3.4 Studiul impactului unor SBA asupra cineticii de fermentație anaerobă a biomasei 16
3.5 Calculul computațional al mecanismului procesului de fermentație anaerobă în prezența substanțelor biologic active 17
4. ANALIZA PROCESULUI DE FERMENTAȚIE ANAEROBĂ A TESCOVINEI DE STRUGURI 18
4.1 Necesitatea de valorificare a produselor secundare vitivinicole 18
4.2 Analiza capacității fermentative și modelarea cineticii procesului de digestie anaerobă a tescovinei de struguri 20
5. VALORIFICAREA COMPLEXĂ A DEȘEURILOR DIN INDUSTRIA DE PRODUCERE A ALCOOLULUI 22
5.1 Descrierea procesului de implementare a rezultatelor științifice la scară industrială 22
5.2 Studiul fezabilității implementării tehnologiei propuse în cadrul întreprinderii SRL „Garma Grup” 23
CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI PRACTICE 24
BIBLIOGRAFIE 26
LISTA PUBLICAȚIILOR AUTORULUI LA TEMA TEZEI 30
ADNOTARE 32
ANNOTATION 33
АННОТАЦИЯ 34

Reperele conceptuale ale cercetării

Sectorul agroindustrial constituie o ramură fundamentală a economiei mondiale, asigurând resurse indispensabile securității alimentare și dezvoltării socio-economice. Totodată, activitățile desfășurate în acest domeniu generează anual cantități importante de subproduse organice – resturi vegetale, produse secundare ale procesării și compuși chimici reziduali – a căror gestionare neadecvată poate afecta calitatea solului, apei și aerului, perturbând echilibrul ecosistemelor naturale. Produsele secundare vitivinicole și borhotul, rezultat din industria băuturilor alcoolice, prezintă un potențial ridicat de valorificare biochimică datorită conținutului lor bogat în compuși fermentescibili. La scară globală, aceste subproduse contribuie cu 8–10% la emisiile de gaze cu efect de seră, ceea ce evidențiază necesitatea unor soluții tehnologice sustenabile. În Republica Moldova, rolul major al ramurii agroalimentare în economie accentuează această problemă, mai ales în contextul creșterii rapide a industriei alimentare și a băuturilor din ultimul deceniu, care amplifică presiunea asupra sistemelor de valorificare a subproduselor.

Chimia ecologică propune soluții moderne pentru conversia subproduselor organice în resurse utile prin aplicarea fermentației aerobe și anaerobe, cu obținerea de biogaz, fertilizanți naturali și compuși bioactivi, contribuind astfel la reducerea impactului ecologic și la consolidarea bioeconomiei circulare. Fermentația anaerobă reprezintă o tehnologie-cheie pentru valorificarea energetică a biomasei, în timp ce fermentația aerobă se remarcă prin capacitatea de a genera bioproduse cu valoare adăugată, precum enzime, acizi organici și metaboliți secundari. Ambele procese sunt influențate de compoziția substratului, echilibrul microbian și acumularea compușilor intermediari. În acest context, utilizarea substanțelor biologic active (SBA) cu proprietăți redox și antioxidante constituie o strategie eficientă de optimizare, acestea acționând ca fitocatalizatori naturali ce reglează echilibrul redox, activitatea enzimatică și metabolismul microbian. Efectele includ accelerarea etapelor limitative, creșterea producției de metan, reducerea formării compușilor inhibitori și îmbunătățirea randamentului proceselor de biosinteză. Corelarea dintre reactivitatea teoretică și comportamentul cinetic se realizează prin simulări moleculare bazate pe descriptorii frontier-orbitali (HOMO, LUMO, ΔE) și pe distribuția potențialului electrostatic. Cadrul conceptual al cercetării integrează conversia sustenabilă a biomasei, utilizarea fitocatalizatorilor naturali și principiile economiei circulare. Obiectivul central constă în dezvoltarea unor tehnologii avansate de fermentație – aerobă și anaerobă – eficiente și compatibile cu mediul, cu aplicabilitate în Republica Moldova și în alte regiuni agroindustriale similare. Cercetarea se situează la intersecția dintre chimia ecologică, biotehnologie, oferind soluții

inovatoare pentru valorificarea subproduselor agroindustriale și sprijinind tranziția către o economie verde.

Scopul cercetării. Scopul lucrării constă în optimizarea proceselor de valorificare a biomasei provenite din vinificație și industria băuturilor alcoolice, prin aplicarea fitocatalizatorilor redox pentru accelerarea fermentației.

Obiectivele cercetării. În vederea realizării acestui scop, cercetarea a urmărit următoarele obiective:

- caracterizarea produselor secundare, relevante pentru fermentația aerobă și anaerobă;
- selecția și analiza SBA cu funcționalități redox implicate în aceste procese;
- evaluarea influenței SBA asupra cineticii fermentației borhotului și tescovinei;
- analiza comparativă a fermentației aerobe și anaerobe în prezența SBA;
- modelarea computațională a mecanismului fermentativ pe baza descriptorilor HOMO, LUMO, ΔE și potențial electrostatic;
- determinarea relației dintre concentrația SBA și capacitatea de fermentație anaerobă a tescovinei;
- modelarea cineticii fermentației anaerobe în prezența aditivilor bioactivi;
- testarea la scară industrială a aplicării controlate a SBA, cu analiza impactului asupra cantității și calității biogazului produs.

Valoarea aplicativă. Noutatea cercetării constă în aplicarea fitocatalizatorilor pentru accelerarea conversiei biomasei în produse utile, minimizând impactul asupra mediului, analiza cineticii de fermentație aerobă și anaerobă a produselor secundare vinicole și a borhotului din industria băuturilor alcoolice, a mecanismului și descriptorilor de reactivitate ai procesului de fermentație anaerobă în prezența SBA. Contribuția aplicativă constă în validarea rezultatelor obținute prin implementarea controlată a SBA (acidul dihidroxifumaric) în procesele de fermentație anaerobă la scară industrială, inclusiv asupra calității biogazului produs. Soluțiile propuse contribuie la dezvoltarea unui sistem sustenabil de gestionare a produselor secundare vinicole și a borhotului din industria băuturilor alcoolice.

Implementarea rezultatelor științifice. Rezultatele obținute au fost validate experimental în cadrul unei instalații industriale de fermentație anaerobă din Republica Moldova, prin compararea unui digestor tratat cu SBA și a unui lot martor. Parametrii analizați (volumul și compoziția biogazului, eficiența fermentativă) au demonstrat avantajele introducerii SBA în proces.

Impactul științific și diseminarea rezultatelor. Rezultatele obținute în cadrul cercetării au fost prezentate și discutate în cadrul forumurilor științifice naționale și internaționale, fapt ce

confirmă relevanța științifică și aplicativă a tezei. Acestea au fost diseminate în cadrul Conferințelor Tehnico-Științifice ale Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor, organizate de Universitatea Tehnică a Moldovei în anii 2022 și 2023, precum și în cadrul unor manifestări științifice de prestigiu, dintre care menționăm: International Conference „Intelligent Valorisation of Agro-Food Industrial Wastes" (2021, Universitatea Tehnică a Moldovei), The 7th International Conference „Ecological and Environmental Chemistry" (2022, Universitatea de Stat din Moldova), The 5th International Conference „Modern Technologies in the Food Industry" (2022, Universitatea Tehnică a Moldovei), International Conference „Smart Life Sciences and Technology for Sustainable Development" (2023, Universitatea Tehnică a Moldovei) și International Conference „Geo- and Bioecological Problems of the Middle and Lower Dniester River Basin" (2024, Eco-TIRAS, Tiraspol). De asemenea, contribuțiile științifice au fost prezentate în cadrul unor manifestări naționale cu participare internațională, precum Conferința „Perspectivele și Problemele Integrării în Spațiul European al Cercetării și Educației" (2021, Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu" din Cahul), Conferința „Inovația: factor al dezvoltării social-economice" (2021, Universitatea de Stat „B. P. Hasdeu" din Cahul), Conferința „Life Sciences in the Dialogue of Generations: Connections between Universities, Academia and Business Community" (2022, Universitatea de Stat din Moldova) și Conferința „Natural Sciences in the Dialogue of Generations" (2023, Universitatea de Stat din Moldova).

Rezultatele obținute în cadrul cercetării au fost valorificate prin publicarea a 2 capitole în monografii colective naționale (1) și internaționale (1), în trei articole științifice în reviste de specialitate, indexate în baze de date internaționale, ceea ce confirmă relevanța academică a temei investigate. Două articole publicate în revista *Journal of Engineering Science* în anii 2022 și 2024, au abordat problema efectului SBA asupra fermentației biomasei, respectiv caracteristicile biomasei provenite din procese agroindustriale în contextul bioeconomiei circulare. O altă lucrare, publicată în anul 2025 în revista *Journal of Social Sciences*, indexată în DOAJ și Index Copernicus, evidențiază rezultatele cercetării privind valorificarea integrată a deșeurilor din industria de producere a alcoolului prin aplicarea metodelor biotehnologice moderne și utilizarea SBA în vederea optimizării conversiei biomasei în condiții sustenabile. Alte două contribuții au fost incluse în volume colective: un capitol publicat de editura internațională IGI Global (SUA) în volumul *Redox Processes within Environmental and Technological Contexts* (2023) și un capitol în monografia *Procese redox cu transfer de electroni și protoni*, publicată la Editura USM din Chișinău (2023), ambele tratând aspecte fundamentale ale proceselor redox în sistemele biologice și tehnologice în prezența SBA.

1. CARACTERISTICA BIOMASEI REZULTATE DIN PROCESE AGROINDUSTRIALE ȘI A POSIBILITĂȚILOR DE VALORIFICARE ÎN CONTEXTUL BIOECONOMIEI CIRCULARE

În ultimele decenii, creșterea activităților agroalimentare a generat cantități tot mai mari de produse secundare agricole, amplificând preocupările privind impactul lor asupra mediului. Datorită durabilității, costurilor reduse și accesibilității, aceste subproduse sunt tot mai des valorificate în aplicații tehnologice și industriale (Guran, 2018). Una dintre principalele probleme ale industriei băuturilor alcoolice și ale sectorului vitivinicol o constituie acumularea subproduselor provenite din distilarea alcoolului și din procesele vitivinicole, ceea ce a subliniat importanța dezvoltării durabile și a bioeconomiei circulare, bazate pe reciclarea și valorificarea sustenabilă a resurselor agroindustriale (Venkata Mohan et al., 2016).

1.1 Biomasa rezultată din producerea alcoolului etilic și industria vinicolă– caracteristica si posibilitățile de utilizare

Industria distileriilor se numără printre cele mai poluante ramuri ale sectorului agroindustrial, generând efluenți lichizi cu încărcătură organică ridicată, pH acid, temperatură ridicată și salinitate crescută (Venkata Mohan et al., 2016). Totuși, subprodusele rezultate în urma distilării dețin un potențial important de valorificare, fiind surse importante de polizaharide, acizi grași volatili, polifenoli și alți compuși bioactivi utilizați în domeniile farmaceutic, cosmetic și alimentar. Tendințele actuale urmăresc optimizarea extracției acestor constituenți prin metode moderne, inclusiv utilizarea de solvenți avansați, contribuind astfel la implementarea unui model sustenabil de valorificare integrată, cu reducerea concomitentă a subproduselor generate (Venkata Mohan et al., 2016).

Borhotul, principalul subprodus, rezultat în urma distilării plămadei fermentate, se obține în proporție de 10–15 litri pentru fiecare litru de etanol produs, în absența unor sisteme de reciclare (Venkata Mohan et al., 2016). Compoziția chimică a acestuia variază semnificativ în funcție de materia primă utilizată, prezentând concentrații ridicate de azot organic (NBO), conținut important de substanță uscată și cenușă, precum și prezența unor cantități apreciabile de zaharuri, proteine și vitamine (Chaudhary și Arora, 2011; Bookwalter et al., 1984; Bothast, 2005; Guran, 2018; Yu, 2024).

Această compoziție complexă explică interesul tot mai mare pentru valorificarea borhotului nu doar ca materie primă pentru obținerea de biogaz prin fermentație anaerobă, ci și ca sursă de compuși bioactivi cu valoare economică ridicată. Prin urmare, borhotul reprezintă un exemplu

relevant de biomasa agroindustrială a cărei gestionare eficientă poate contribui simultan la reducerea impactului ecologic și la dezvoltarea de noi lanțuri valorice în bioeconomie.

1.2 Compoziția chimică și proprietățile bioactive ale tescovinei de struguri

Tescovina de struguri, subprodus rezultat în urma presării boabelor de *Vitis vinifera L.* în procesul de vinificație, este alcătuită din coji, semințe, pulpă și pedunculi. Datorită extracției incomplete a compușilor bioactivi în timpul fermentației, aceasta rămâne o sursă concentrată de polifenoli cu activitate antioxidantă, antimicrobiană și antiinflamatorie, caracteristici care îi conferă potențial valorificabil în industriile alimentară, farmaceutică și cosmetică (Apolinar-Valiente et al., 2015; Prozil et al., 2012).

Compoziția elementală a tescovinei evidențiază un conținut ridicat de macroelemente precum potasiu și calciu, alături de microelemente esențiale precum fier, mangan, cupru și zinc, în timp ce sodiul și clorul sunt prezente în cantități reduse (Gambier, 2014; Apolinar-Valiente et al., 2015). Tescovina prezintă, totodată, un conținut important de aminoacizi, în special acid glutamic și acid aspartic, dar și alți aminoacizi esențiali (Baca-Bocanegra et al., 2021).

Structura chimică și proprietățile bioactive ale tescovinei sunt influențate de soiul strugurilor și de condițiile pedoclimatice (Rondeau et al., 2013). Polifenolii identificați includ acidul galic, catechina, epicatechina, hidroxi-tirozolul, tirozolul, glicozidele de cianidină, precum și diverși acizi fenolici și hidroxicinamici (Lafka et al., 2007; Peixoto et al., 2018). În ceea ce privește flavonoidele, predomină flavan-3-olii sub formă polimerică, taninurile condensate provenite din procianidine și prodelfinidine, flavonele în cantități reduse și antocianidinele glicozilate, responsabile de pigmentația strugurilor negri (Muñoz et al., 2021; Amendola et al., 2010). Conținutul total de antociani în *Vitis vinifera* variază între 500 și 5000 mg/kg, fiind influențat de pH și de structura glicozidică (Welch et al., 2008).

Studiile au demonstrat că extractele din tescovină manifestă o activitate biologică complexă. Proprietățile antioxidante sunt asociate cu capacitatea polifenolilor de a neutraliza radicalii liberi, iar efectele antimicrobiene includ inhibarea tulpinilor bacteriene Gram-pozitive la concentrații de 850–1000 ppm și a celor Gram-negative la 1250–1500 ppm (Jayaprakasha et al., 2001). De asemenea, compușii fenolici din tescovină pot inhiba enzime implicate în procese bacteriene esențiale, precum glucoziltransferazele și F-ATPaza, fără a compromite viabilitatea celulară (Mollica et al., 2021).

Prin urmare, tescovina de struguri se conturează ca o resursă agroindustrială de înaltă valoare, cu potențial de utilizare atât în recuperarea de compuși bioactivi, cât și în aplicații

biotehnologice orientate spre dezvoltarea de produse cu valoare adăugată, în concordanță cu principiile bioeconomiei circulare.

1.3 Caracteristica proceselor de fermentație aerobă și anaerobă a biomasei rezultată din procese agroindustriale. Posibilități de optimizare a proceselor de fermentație

Fermentația este un proces biochimic complex prin care substraturile organice sunt transformate sub acțiunea microorganismelor, în condiții aerobe sau anaerobe, în funcție de disponibilitatea oxigenului (Westergaard și Olsson, 2007). În regim anaerob, produșii principali includ acizi grași volatili (AGV), CO_2, CH_4, alcool și hidrogen, substraturile utilizate variind de la carbohidrați la proteine, acizi organici și lipide (Mazzoleni et al., 2015). În biologie, termenul „fermentație" este folosit preponderent pentru procese anaerobe, însă în ingineria mediului și biotehnologie, termenii „fermentație aerobă" și „fermentație anaerobă" desemnează procese microbiene cu sau fără oxigen, relevante pentru conversia biomasei (Merico et al., 2007; Van Roermund et al., 2022).

Digestia anaerobă (AD) reprezintă un proces bioconversiv major, transformând materia organică complexă în biogaz și digestat, în absența oxigenului (Xie, 2016). Este utilizată pe scară largă în agricultură și industrie pentru valorificarea resturilor vegetale, produselor secundare agroalimentare și deșeurilor organice (Deublein și Steinhauser, 2011; Ma et al., 2015). Procesul include patru etape – hidroliza, acidogeneza, acetogeneza și metanogeneza – catalizate de consorții microbiene distincte (Das și Mondal, 2016; Li et al., 2022). Hidroliza degradează polimerii în monomeri prin enzime extracelulare; acidogeneza transformă monomerii în AGV, alcool, CO_2 și H_2, acetogeneza convertește AGV cu lanț lung în acetat, CO_2 și H_2, metanogeneza, realizată de arhee strict anaerobe, produce metan din hidrogen, acetat sau compuși metilici (Adekunle și Okolie, 2015; Brummeler, 1985). Utilizarea produselor secundare din vinificație, fabricarea alcoolului în producția de biogaz prezintă un interes crescut (Ambreen et al., 2018). Pretratarea enzimatică poate accelera hidroliza și crește producția de metan, însă costurile ridicate ale enzimelor comerciale limitează aplicabilitatea, motiv pentru care cercetările actuale vizează obținerea acestora prin inginerie genetică (Ariunbaatar et al., 2014).

Separarea etapelor de producere a hidrogenului și metanului în instalațiile moderne de biogaz este o strategie promițătoare pentru optimizarea procesului, necesitând o cunoaștere detaliată a căilor metabolice și a structurii comunităților microbiene implicate. Digestia anaerobă contribuie semnificativ la ciclul global al carbonului și la dezvoltarea bioeconomiei circulare, prin valorificarea eficientă a biomasei organice (Asam et al., 2011; Deublein și Steinhauser, 2008).

2. MATERIALE ȘI METODE

2.1 Materiale de cercetare și caracterizarea substanțelor utilizate

În cadrul cercetărilor experimentale au fost utilizate substanțe biologic active (SBA), borhot de cereale post-alcoolic și tescovină de struguri roșii, toate având un rol esențial în procesele de fermentație aerobă și anaerobă analizate în lucrare.

Pulberile și extractele vegetale de escină, tomatină, sclareol, vanilină, catehină, betulină, mentol și acid dihidroxifumaric (denumite în continuare SBA) au fost obținute în cadrul cercetărilor efectuate la Institutul de Chimie. Aceste substanțe au fost selectate datorită potențialului lor biologic – antioxidant, antibacterian, antiinflamator, imunomodulator – cu impact asupra proceselor biochimice microbiene implicate în fermentație.

Borhotul de cereale, rezultat în urma procesului de distilare alcoolică, a fost furnizat de întreprinderea „Garma Grup" S.R.L., satul Fîrlădeni, raionul Hîncești, Republica Moldova. Tescovina roșie provenită din soiurile Merlot–Cabernet Sauvignon și Cabernet Sauvignon a fost colectată în anul 2023 din secția de microvinificație a Universității Tehnice a Moldovei. Aceasta a fost utilizată ca substrat lignocelulozic cu conținut ridicat de polifenoli, prezentând proprietăți antioxidante și antimicrobiene cu potențial aplicativ în fermentația anaerobă și valorificarea energetică a biomasei.

2.2 Metode de analiză

În cadrul cercetărilor experimentale au fost aplicate metode analitice, recunoscute internațional și validate prin standarde sau surse științifice, în scopul caracterizării complexe a substraturilor fermentescibile și a SBA utilizate. Aceste metode au vizat determinarea conținutului de nutrienți, a potențialului antioxidant și a încărcărilor organice, precum și monitorizarea etapelor procesului fermentativ.

Determinarea conținutului de zaharuri a fost realizată prin metoda refractometrică, conform ISO 2173:2003, folosindu-se un refractometru digital cu scală în Brix, pentru a aprecia nivelul total al zaharurilor fermentescibile din mustul de struguri sau din alte medii de reacție. Conținutul de azot aminic, parametru esențial pentru asigurarea nutriției microorganismelor în timpul fermentației, a fost determinat prin metoda colorimetrică cu o-ftaldialdehidă (OPA). Această metodă, descrisă inițial de Church (Church et al., 1983) și standardizată prin ASBC Wort-12, permite cuantificarea azotului ușor asimilabil, sub formă de aminoacizi liberi, din extracte și musturi.

Determinarea pH s-a efectuat prin metoda potențiometrică, conform ISO 10523:2022, utilizând un pH-metru calibrat zilnic. Conținutul de substanțe solide totale (CTS) a fost apreciat

gravimetric, conform metodei EN 12880:2000, prin evaporarea probei la etuvă și calculul reziduului.

În evaluarea activității antioxidante a extractelor fenolice și a SBA s-au aplicat metoda DPPH, propusă de Brand-Williams (Brand-Williams et al., 1995), precum și testul de inhibare a peroxidului de hidrogen (Ruch et al., 1989). Ambele teste au furnizat date importante privind capacitatea antiradicalică și protecția redox a compușilor studiați. Pentru aprecierea potențialului energetic al substraturilor, s-au aplicat metoda cererii chimice de oxigen (CCO), conform ISO 15705:2002, și metoda necesarului biologic de oxigen (NBO), conform ISO 5815-1:2019. Aceste metode permit determinarea gradului de biodegradabilitate prin măsurarea consumului de oxigen necesar pentru oxidarea chimică și, respectiv, biologică a materiei organice. Compoziția lignocelulozică a tescovinei și borhotului a fost caracterizată prin metoda Van Soest, în varianta modificată de Mertens (Mertens, 2002), care permite cuantificarea conținutului de celuloză, hemiceluloză și lignină.

Profilul fenolic total a fost determinat prin metoda Folin–Ciocalteu (Lamuela-Raventos, 2001), care exprimă conținutul în echivalenți acid galic. Pentru identificarea și cuantificarea compușilor fenolici individuali, s-a utilizat cromatografia lichidă de înaltă performanță (HPLC-DAD-MS-ESI), conform protocolului european SANTE/11312/2021. Această tehnică a permis obținerea unor date cantitative privind prezența flavonoidelor, antocianilor și altor compuși polifenolici în extractele studiate.

Monitorizarea fermentației aerobe a fost realizată prin metoda volumetrică indirectă, captând CO_2 într-o soluție de NaOH 1 N și titrând cu acid oxalic 0,1 N, conform metodei descrise de Birghilă (Birghilă et al., 2011). Acest parametru a servit drept indicator indirect pentru aprecierea intensității procesului de fermentație aerobă. În studiul procesului de fermentație anaerobă s-a utilizat regimul discontinuu (batch) (Buffière et al., 2006), urmărindu-se evoluția producției de biogaz și calculul potențialului biologic de metan (PBM), exprimat în mL CH_4/g SV, corectat cu martorul negativ.

Interpretarea rezultatelor obținute a fost realizată prin analiza variației (ANOVA) și testul Q (testul lui Dixon). De asemenea, au fost aplicate modele de regresie polinomială pentru descrierea curbelor cinetice și estimarea eficienței aditivilor în diferite condiții experimentale. În vederea elucidării mecanismelor redox, s-a recurs la modelare computațională bazată pe teoria funcționalului densității (DFT), utilizând software-ul Gaussian 09, pentru simularea structurii electronice și a transferului de electroni în prezența radicalilor liberi și a moleculelor de peroxid.

3. STUDIUL PROCESELOR REDOX DE FERMENTAȚIE A BIOMASEI PROVENITE DE LA PRODUCEREA ALCOOLULUI ETILIC

3.1 Determinarea indicilor fizico-chimici a biomasei utilizate și selectarea substanțelor biologic active pentru aplicare în procesele fermentative

În vederea optimizării procesului de fermentație alcoolică și anaerobă în prezența SBA, a fost realizată analiza comparativă a compoziției chimice a două tipuri de biomasă, utilizate ca substraturi fermentescibile: borhotul de cereale și sucul de struguri. Această caracterizare a permis evaluarea potențialului fermentativ, precum și a condițiilor redox și nutriționale inițiale ale mediului.

Tabelul 3.1 Indicii fizico-chimici ai mediilor de studiu*

Indicator	Borhot de cereale	Suc de struguri
Conținutul în masă a zahărului, g/L	26,27 ± 0,91	124,4 ± 1,6
pH	3,91 ± 0,07	3,77 ± 0,12
Concentrația în masă a acidității titrabile, g/L acid sulfuric	3,42± 0,24	2,74±0,32
Conținut în azot aminic, mg/L	492,2± 3,6	140,8± 2,2

**rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat*

Compararea indicatorilor relevanți demonstrează că sucul de struguri deține un potențial energetic ridicat, exprimat printr-o concentrație de zaharuri de peste patru ori mai mare decât în borhotul de cereale (tabelul 3.1). În schimb, borhotul prezintă o aciditate mai pronunțată și un pH ușor mai alcalin, ambele caracteristici favorabile desfășurării fermentației anaerobe. De asemenea, borhotul s-a remarcat printr-un conținut semnificativ superior de azot aminic, esențial pentru sinteza proteinelor microbiene și creșterea masei celulare în timpul fermentației.

3.2 Evaluarea activității antioxidante a substanțelor biologic active

Capacitatea antiradicalică a SBA a fost determinată utilizând metoda DPPH, care se bazează pe reacția dintre radicalul stabil 1,1-difenil-2-picrilhidrazil și donatorii de hidrogen din probele analizate. Testul a fost aplicat asupra a opt compuși selectați, la două concentrații (50 mg/L și 300 mg/L), în scopul evidențierii relației doză–efect în inhibarea radicalilor liberi (figura 3.1).

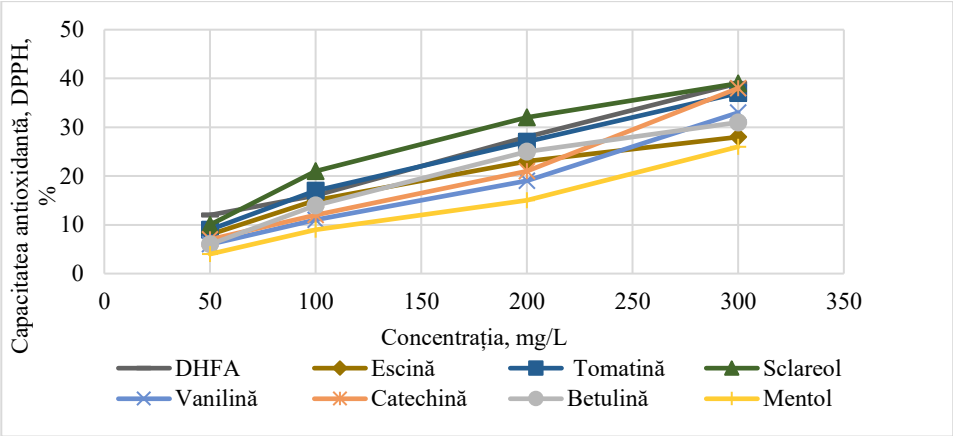


Figura 3.1 Capacitatea antioxidanta a SBA, % DPPH inhibat (Duca et al., 2022)

Rezultatele obținute au evidențiat o activitate antioxidantă diferențiată între fracțiile testate, cu cele mai mari procente de inhibiție pentru sclareol, DHFA, tomatină și catechină. În contrast, mentolul a prezentat cea mai scăzută activitate, necesitând concentrații mai mari pentru a atinge același nivel de inhibare (Duca et al., 2022). Valorile de inhibiție DPPH au fost proporționale cu doza aplicată, confirmând o relație directă între concentrație și eficiența antiradicalică.

3.3 Analiza impactului unor SBA asupra cineticii de fermentație aerobă a borhotului de cereale

În cadrul acestei etape a cercetării, a fost investigată influența unui set de SBA asupra procesului de fermentație aerobă a borhotului de cereale, în vederea optimizării intensității procesului fermentativ. Borhotul utilizat a provenit din distilarea cerealelor, realizată la întreprinderea „Garma Grup” din Republica Moldova, constituind un subprodus cu potențial biotehnologic. Prin monitorizarea volumului de bioxid de carbon (CO_2) degajat în timpul fermentației aerobe, au fost analizate modificările în intensitatea procesului fermentativ sub influența diferitelor SBA aplicate în doze controlate. Abordarea experimentală a urmărit identificarea SBA care pot intensifica conversia materiei organice prin mecanisme redox, cu implicații directe asupra eficienței generale a fermentației aerobe.

Au fost investigate efectele a trei SBA – betulină, escină și tomatină – asupra fermentației aerobe a borhotului de cereale, prin monitorizarea volumului de CO_2 emis timp de 96 ore (figura 3.2).

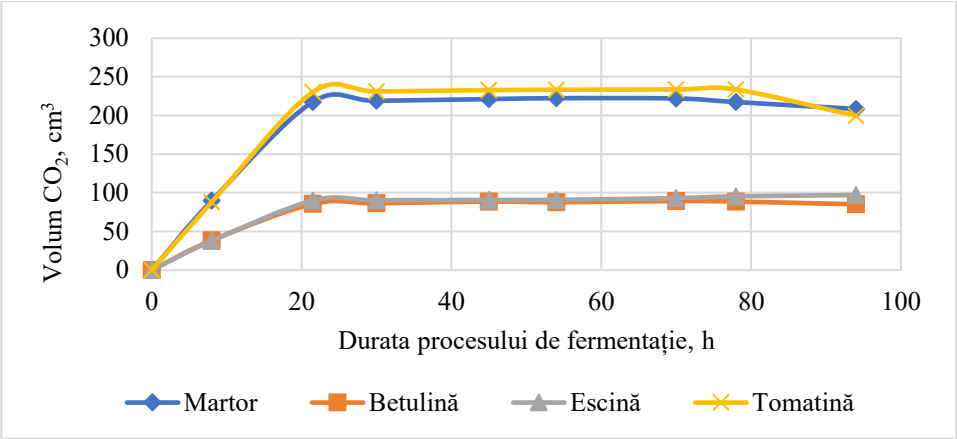
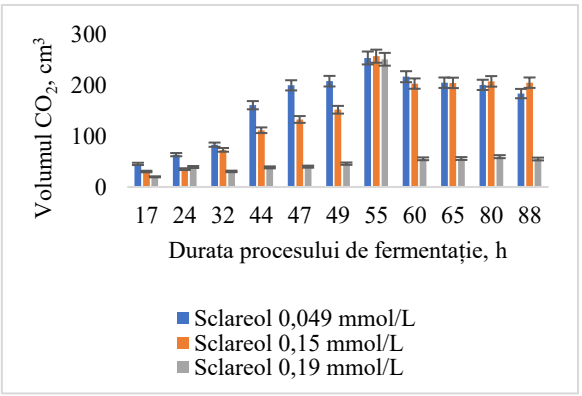


Figura 3.2 Volumul gazului degajat (CO_2) în timpul fermentației aerobe a borhotului în prezența SBA (Duca et al., 2023)

Tomatina (0,015 mmol/L) a determinat cea mai intensă fermentație, generând un volum maxim de 233,5 cm^3 CO_2, cu aproximativ 12% mai mult decât martorul. În schimb, escina (0,013 mmol/L) și betulina (0,034 mmol/L) au inhibat semnificativ procesul, cu emisii reduse cu 53% și 59% (Duca et al., 2023). Rezultatele indică potențialul tomatinei de a stimula activitatea fermentativă.

a)



b)

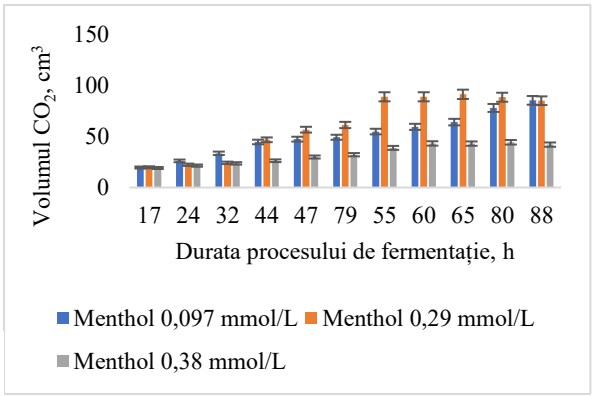


Figura 3.3 Volumul gazului degajat în timpul fermentației aerobe a borhotului de cereale în prezența adaosurilor de: a) sclareol, b)mentol *(rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat)*

Influența concentrației SBA prezentate în figura 3.3, a sclareolului a) și mentolului b) asupra fermentației aerobe a borhotului de cereale a evidențiat o relație non-liniară doză–răspuns: sclareolul la 0,049 mmol/L a generat cel mai mare volum de CO_2 (253,6 cm^3), în timp ce la 0,19 mmol/L a inhibat semnificativ procesul, urmată de o creștere tardivă; mentolul a stimulat fermentația la 0,29 mmol/L, iar la 0,38 mmol/L a manifestat efect inhibitor (Duca et al., 2023; Duca et al., 2022).

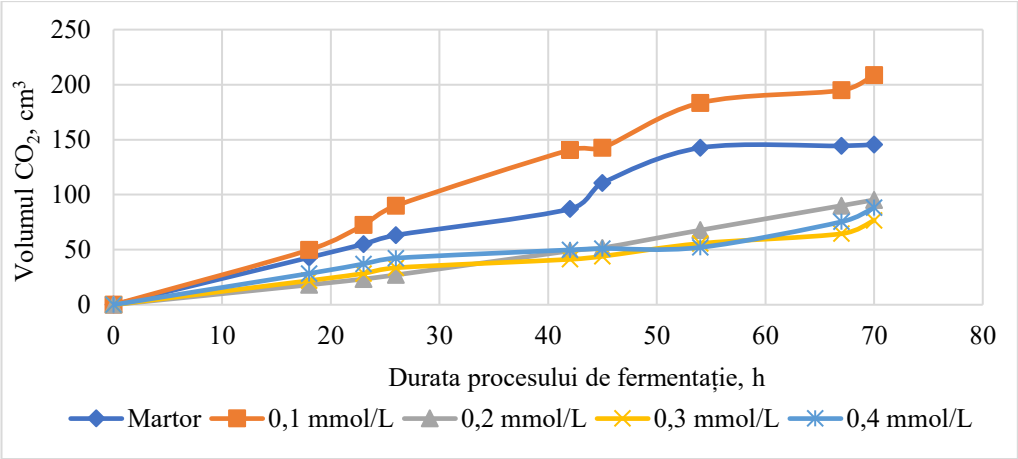


Figura 3.4 Volumul gazului degajat în timpul fermentației aerobe a borhotului de cereale în prezența DHFA (Duca et al., 2023)

Figura 3.4 prezintă influența DHFA, administrat în concentrații cuprinse între 0,1 și 0,4 mmol/L, asupra cineticii fermentației aerobe a borhotului de cereale, evaluată pe baza volumului total de CO_2 degajat. Datele obținute indică că doar concentrația de 0,1 mmol/L a exercitat un efect stimulator semnificativ, generând un volum total de 208,6 cm^3 CO_2, cu aproximativ 43 % mai mare comparativ cu proba martor. În schimb, concentrațiile superioare (0,2–0,4 mmol/L) au indus o diminuare a intensității procesului fermentativ, reflectată prin volume de CO_2 inferioare valorii înregistrate pentru proba martor (Duca et al., 2022; Duca et al., 2023).

Rezultatele obținute confirmă influența SBA de origine naturală, cu proprietăți antioxidante, asupra fermentației aerobe a borhotului de cereale, în condiții mezofile. Cele mai eficiente concentrații ale aditivilor testați sunt prezentate în tabelul 3.2 (Duca et al., 2022; Duca et al., 2023).

Tabelul 3.2 Eficiența comparativă a diferitelor tipuri de SBA în procesul de fermentație a borhotului de cereale*

Nr.	SBA	C, mg/L	Volumul total a CO_2 emis, cm^3	Durata de fermentație, ore
1.	DHFA	0,54±0,02	208,62±2,1	70
2.	Tomatină	0,45±0,01	233,46±1,2	78
3.	Sclareol	0,48±0,01	257,09±2,4	55
4.	Vanilină	0,68±0,02	229,64±1,3	69
5.	Catechina	0,70±0,02	180,31±1,6	61

** rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat*

Analiza comparativă dovedește că, dintre SBA studiați, sclareolul (0,48 mg/L) a determinat cel mai ridicat volum de CO_2 degajat, într-un interval scurt de fermentație, confirmând un efect stimulator pronunțat asupra procesului. În schimb, catechina la concentrația de 0,70 mg/L a generat cel mai mic volum de gaz, ceea ce indică o eficiență redusă la concentrația aplicată.

3.4 Studiul impactului unor SBA asupra cineticii de fermentație anaerobă a biomasei

Creșterea eficienței producției de biogaz poate fi obținută prin utilizarea SBA de origine naturală. În acest scop, procesul de fermentație anaerobă a borhotului din industria băuturilor a fost stimulat prin adăugarea de microadaosuri de SBA în faza metanogenă.

A fost investigat procesul de fermentația anaerobă a biomasei reziduale, reprezentată de borhotul de cereale, în prezența unor SBA, în vederea obținerii biogazului, conform protocolului standardizat VDI 4630 (Oleszek et al., 2013). Fermentația a fost realizată în regim mezofil, la o temperatură constantă de 37 °C și un pH de aproximativ 7, utilizând un volum de lucru de 0,8 L. Amestecul fermentativ a inclus 3% material solid, iar raportul substrat/inocul (S:I) a fost stabilit la 1:2, conform cerințelor metodologice.

Ca sursă de inocul a fost utilizat reziduul post-fermentație provenit de la o instalație locală de biogaz, pentru a asigura o comunitate microbiană adaptată procesului anaerob. Substanțele biologic active au fost adăugate în concentrație unitară de 3 mg/L biomasă, în vederea evaluării efectului acestora asupra randamentului procesului metanogenic, deci valorile obținute sunt prezentate în tabelul 3.3 (Duca et al., 2023).

Tabelul 3.3 Volumul de biogaz și conținutul de metan sub influența SBA*

SBA	Randament biogaz, dm^3/kg biomasă	Metan, dm^3/kg biomasă
Control	320	190
DHFA	580	322
Escină	370	205
Tomatină	355	202
Sclareol	315	187
Vanilină	335	212
Catehina	329	198
Betulină	370	225
Mentol	319	186

**rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat; $p<0,05$*

Datele obținute indică faptul că adăugarea DHFA a avut cel mai pronunțat efect stimulator asupra fermentației anaerobe, determinând o creștere substanțială a volumului de biogaz până la 580 dm^3/kg, comparativ cu varianta martor (320 dm^3/kg). De asemenea, DHFA a condus la cel mai înalt randament metanogenic, atingând 322 dm^3/kg metan, ceea ce reflectă atât o activitate microbiană intensificată, cât și o conversie eficientă a substratului în componentul energetic dorit.

3.5 Calculul computațional al mecanismului procesului de fermentație anaerobă în prezența substanțelor biologic active

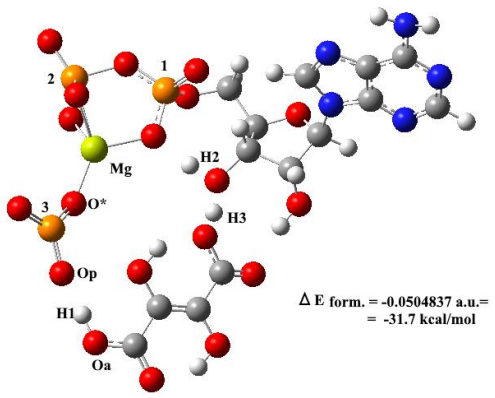


Figura 3.5 Structura optimizată a complexului format în rezultatul reacției dintre o moleculă a acidului dihidroxofumaric cu complexul $[MgATP_{an}]^{2-}$ *(rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat)*

Fermentația anaerobă a fost analizată din perspectiva etapei limitative – fosforilarea glucozei catalizată de hexokinază, în prezența complexului $[MgATPan]^{2-}$. Prin calcule cuantico-chimice de tip DFT (B3LYP/6-31G(d)) s-au investigat diferite moduri de coordonare a Mg^{2+} cu ATP, identificându-se configurațiile cu stabilitate energetică superioară. Rezultatele au evidențiat că, în absența DHFA, gruparea fosforil legată de atomul P3 prezintă o labilitate ridicată, fiind susceptibilă la detașare prematură sub acțiunea protonilor intracelulari.

Introducerea moleculei DHFA în complex determină formarea a două legături de hidrogen intramoleculare. Acestea stabilizează gruparea fosforil și reduc semnificativ labilitatea acesteia, figura 3.5. Energia totală a complexului $[MgATPan–DHFA]^{2-}$ este cu 31,68 kcal/mol mai mică decât suma reactivilor inițiali, ceea ce confirmă un efect de stabilizare semnificativ. În cadrul acestui complex, un fragment al moleculei DHFA este aproape perfect integrat între gruparea fosforil și una dintre grupările hidroxil ale ciclului ribozei. Acest fragment stabilește două legături de hidrogen: una între atomul de oxigen al grupării fosforil și atomul de hidrogen H1 (O---H1—Oa), iar cealaltă legătură este stabilită între atomul de hidrogen H2 din DHFA și un atom de oxigen din gruparea hidroxil a ribozei. Astfel, fragmentul structural al acidului dihidroxifumaric inclus în complexul [MgATPan și $DHFA]^{2-}$ reduce semnificativ labilitatea grupării fosforil a atomului P3 și, de asemenea, îi protejează atomii de oxigen de atacul protonilor prezenți în plasma intracelulară.

Efectul catalitic al DHFA asupra procesului de fermentație anaerobă constă în o creștere a numărului de complexe $[MgATPan]^{2-}$ capabile să atingă centrul activ al enzimei hexokinaze fără scindarea grupărilor fosforil în timpul procesului de difuzie și să participe la procesul ulterior de fosforilare a glucozei.

4. ANALIZA PROCESULUI DE FERMENTAȚIE ANAEROBĂ A TESCOVINEI DE STRUGURI

4.1 Necesitatea de valorificare a produselor secundare vitivinicole

În Republica Moldova, procesarea strugurilor generează anual cantități însemnate de produse secundare vitivinicole: tescovina, semințele și drojdiile, care pot depăși 18–20% din masa strugurilor procesați (Souza da Costa, 2022; Gonçalves, 2024; Lachman et al., 2013; Oficiul Național al Viei și Vinului, 2021).

Având în vedere potențialul de valorificare al acestor produse secundare, în cadrul studiului s-a selectat tescovina de struguri roșii pentru caracterizare detaliată a compoziției sale fenolice și evaluarea aplicabilității în procesele fermentative. Tescovina utilizată a provenit din secția de microvinificație a UTM și a fost păstrată la –18 °C până la analiză. Compoziția fenolică a fost caracterizată prin HPLC-DAD-MS-ESI, fiind identificați 21 derivați fenolici: 6 antociani (sub formă de glicozide), 11 flavonoli și 3 acizi hidroxicinamici. Conținutul total de compuși fenolici a variat între 11,6–19,2 mg/g s.u., valorile mai ridicate fiind obținute în extractele acetonice. Epicatechina (3,2–4,5 mg/g s.u.), catechina (1,9–3,3 mg/g s.u.) și dimerii de procianidină (1,0–3,0 mg/g s.u.) au predominat cantitativ, tabelul 4.1.

Tabelul 4.1 Conținutul de compuși fenolici în extractele de tescovină de struguri roșii obținute după fermentație: I- Merlot/Cabernet 60/40 (MCa) și II- Cabernet (Ca)*

Vârful nr.	R_t (min)	Compus fenolic, mg/g substanță uscată	MCa, etanol	MCa, acetonă	Ca , etanol	Ca, acetonă
1.	3,24	Acid 2-hidroxibenzoic	0,343	0,478	0,459	0,361
2.	11,46	Dimer de procianidină, izomer I	1,003	0,974	1,351	1,677
3.	12,10	Malvidină-glucozidă Peonidină-glucozidă	0,146	0,107	0,218	0,167
4.	12,48	Catechină	1,929	1,964	2,562	3,308
5.	13,07	Dimer de procianidină, izomer II	2,164	2,286	2,494	3,034
6.	13,57	Acid cafeic-glucozidă	0,173	0,195	0,163	0,265
7.	13,86	Epicatechină	3,169	3,254	3,680	4,449
8.	14,42	Malvidină-malonil-glucozidă	0,106	0,085	0,137	0,161
9.	14,74	Izorhamnetină-glucuronidă	0,422	0,443	0,788	0,863
10.	15,85	Malvidină-diglucozidă	0,074	0,070	0,080	0,083
11.	15,90	Quercetină-rutinozidă (Rutină)	0,275	0,541	0,451	0,860
12.	16,28	Quercetină-glucozidă Izorhamnetină-rutinozidă	0,168	0,329	0,217	0,479

Continuare tabelul 4.1

13.	17,03	Malvidină-cumaroil-glucozidă Peonidină-cumaroil-glucozidă	0,120	0,117	0,155	0,170
14.	17,06	Quercetină-glucuronidă	0,551	0,866	0,665	1,059
15.	18,03	Acid cumaroilchinic	0,257	0,409	0,203	0,839
16.	21,49	Quercetină	0,308	0,702	0,465	0,892
17.	23,32	Izorhamnetină	0,367	0,570	0,398	0,547
		Fenolici total	***11,574***	***13,391***	***14,487***	***19,214***

** rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat*

Rezultatele obținute demonstrează că tescovina de struguri conține cantități semnificative de compuși fenolici, variind între 11,6 și 19,2 mg/g substanță uscată, cu o extracție mai eficientă în acetonă comparativ cu soluția etanolică 60% vol. Analiza detaliată indică predominanța epicatechinei (3,2–4,5 mg/g s.u.), catechinelor (1,9–3,3 mg/g s.u.) și a dimerilor de procianidină, izomer I (1,0–1,7 mg/g s.u.) și izomer II (2,2–3,0 mg/g s.u.).

Având în vedere conținutul semnificativ de compuși fenolici identificați în tescovină și alte produse secundare vitivinicole, s-a evaluat activitatea antiradicalică și antioxidantă a extractelor hidroalcoolice. Testele au fost efectuate la diferite valori ale pH (acid pH = 2 și bazic pH = 8), corespunzătoare mediului gastric și intestinal, tabelul 4.2.

Tabelul 4.2 Activitatea antiradicalică şi antioxidantă a extractelor de tescovină de struguri în diferite medii*

Extracte	**Activitatea antiradicalică, % DPPH inhibat**		**Activitatea antioxidantă, % peroxid de hidrogen**	
	Mediu acid, pH=2	**Mediu bazic, pH=8**	**Mediu acid, pH=2**	**Mediu bazic, pH=8**
MCa/etanol	75,65±1,53	70,80±2,52	42,64±0,39	37,47±0,40
MCa/acetonă	77,03±0,95	69,66±1,60	46,89±0,38	40,74±0,47
Ca/etanol	82,25±1,11	66,22±1,10	49,73±0,28	42,51±0,21
Ca/acetonă	89,77±1,30	82,65±2,27	46,97±0,76	43,97±0,26

** rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat*

Activitatea antiradicalică determinată prin testul DPPH a variat între 77–90% radical inhibat în mediu acid și 66–90% în mediu bazic, valorile mai ridicate fiind asociate extractelor acetonice. Capacitatea antioxidantă, exprimată prin inhibarea peroxidului de hidrogen, a fost de 37–50% și nu a prezentat diferențe majore în funcție de mediu. Eficiența este influențată de structura flavonoidelor, de substituenții din inelele aromatice și de gradul de polimerizare, epicatechina și procianidinele de tip B având efectele cele mai pronunțate (Yeddes et al., 2013; Chedea, 2016). Rezultatele obținute confirmă potențialul ridicat al tescovinei de struguri roșii ca sursă de antioxidanți naturali, cu posibilă aplicabilitate în procese biotehnologice și în formulări cu valoare funcțională.

4.2 Analiza capacității fermentative și modelarea cineticii procesului de digestie anaerobă a tescovinei de struguri

Tescovina de struguri, integrală și pe fracții (pieliță, semințe), a fost evaluată ca substrat pentru producerea de biogaz în fermentație anaerobă mezofilă (37 °C) din punct de vedere fizico-chimic și biochimic, tabelul 4.3.

Tabelul 4.3 Parametri fizico-chimici și biochimici ale produselor secundare vitivinicole utilizate pentru fermentația anaerobă*

Parametru, unit.	Tescovină de struguri I	Tescovină de struguri II	Pelița din tescovină de struguri I	Semințe de struguri I
pH	3,88±0,01	3,68±0,01	3,59±0,01	4,56±0,01
Conținut total de solide (CTS), g/kg	398±7	407±7	328±4	598±7
Necesarul biologic de oxigen (NBO), gO_2/kg	597±25	622±25	387±15	980±25
Compuși solubili totali (polizaharide, CST), g/kg CTS	412±11	437±8	580±12	182±14
Hemiceluloză, g/kg CTS	52±3	48±2	65±3	32±2
Celuloză, g/kg CTS	147±7	145±5	112±12	296±14
Lignină, g/kg CTS	142±14	135±11	112±8	181±9
Polifenoli totali, g/kg CTS	18,5±0,5	21,0±0,4	24,5±0,5	3,2±0,3
Azot total, gN/kg	6,8±0,1	7,5±0,1	5,1±0,1	12,8±0,1
Fosfor total, gP/kg	1,9±0,1	2,1±0,1	1,7±0,1	2,3±0,1

** rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat*

Datele obținute au evidențiat diferențe semnificative între fracții: pielița prezintă cel mai ridicat conținut de compuși fermentescibili (CST – 580 g/kg CTS; polifenoli – 24,5 g/kg CTS), sugerând un potențial metanogen sporit, în timp ce semințele au înregistrat niveluri mari de celuloză și lignină, asociate cu o recalcitranță structurală crescută. Tescovina integrală a prezentat valori intermediare, reflectând echilibrul dintre fracții. Aceste particularități se regăsesc în dinamica acumulării biogazului (figura 4.1), prin care s-au evidențiat diferențe clare de randament între fracțiile substratului. Modelarea procesului pe baza unei reacții de ordinul I a permis determinarea constantei de viteză (k_T) și a energiei de activare (E_a).

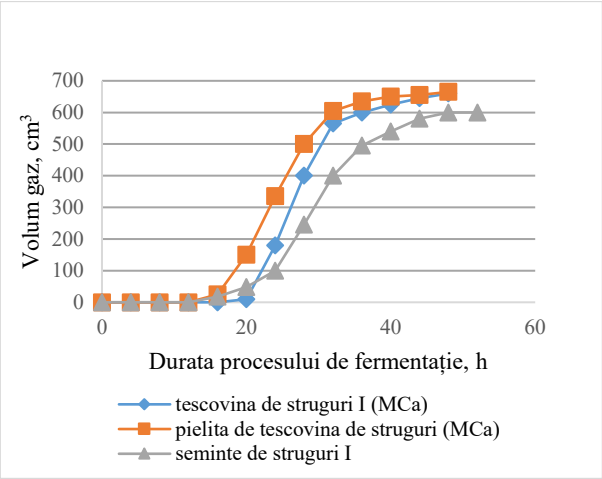


Figura 4.1 Volumul de gaz degajat în procesul de fermentație anaerobă a subproduselor vinicole
(rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat)

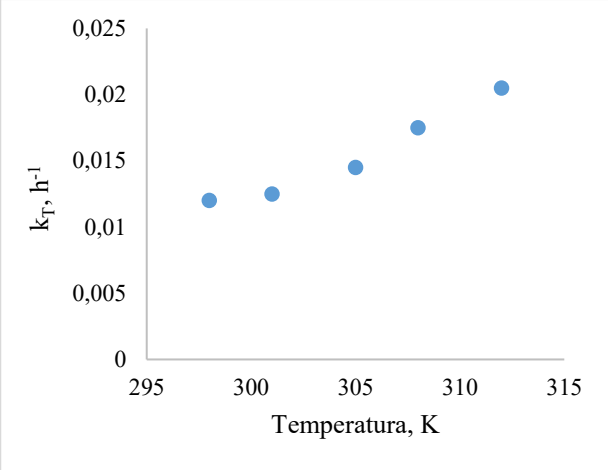


Figura 4.2 Variația constantei de viteză a procesului de fermentație anaerobă a tescovinei de struguri la temperatura 296-313 K *(rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat)*

Rezultatele au indicat o creștere a k_T odată cu temperatura, conform ecuației lui Arrhenius (figura 4.2), cu valori medii calculate E_a = 29,76 kJ/mol și A = 1905 h^{-1}, ceea ce confirmă apartenența procesului la cinetica de ordinul întâi și se încadrează în intervalul raportat pentru fermentația anaerobă a deșeurilor organice solide (Mahmoud et al., 2004; Ma et al., 2011). Pentru a evidenția în mod comparativ valorile obținute experimental, în corelație cu parametrii cinetici calculați, tabelul 4.4 prezintă temperaturile de fermentație și constantele de reacție, determinate pentru tescovina de struguri.

Tabelul 4.4 Valorile experimentale ale temperaturii și constantei de reacție (k_T) și valorile medii calculate ale parametrilor cinetici (E_a și A)*

T, K	k_T, h^{-1}	E_a, kJ/mol	A, h^{-1}
298	0,0120	29,76	1905
301	0,0125		
305	0,0145		
308	0,0175		
312	0,0205		

**rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat*

Valoarea energiei de activare calculată confirmă că fermentația anaerobă a tescovinei de struguri urmează o reacție de ordinul întâi (Mahmoud et al., 2004). Aceasta se încadrează în intervalul raportat pentru fermentația anaerobă a produselor secundare, între 25 și 346 $kJ \cdot mol^{-1}$ (Ma et al., 2011). Rezultatele obținute susțin validitatea modelului cinetic aplicat procesului.

5. VALORIFICAREA COMPLEXĂ A DEȘEURILOR DIN INDUSTRIA DE PRODUCERE A ALCOOLULUI

5.1 Descrierea procesului de implementare a rezultatelor științifice la scară industrială

În cadrul întreprinderii SRL Garma Grup (satul Fîrlădeni, rn. Hîncești), care integrează producția de alcool etilic și creșterea bovinelor, fluxurile reziduale principale – borhotul de cereale și dejecțiile bovine – sunt supuse fermentației anaerobe în instalații cu funcționare continuă (volum util 3200 m^3/reactor). Procesul furnizează zilnic până la 80 mii m^3 biogaz, utilizat pentru generarea aburului necesar distilării și pentru producerea de energie electrică regenerabilă, contribuind la reducerea consumului de resurse convenționale.

În cadrul studiului aplicativ, substratul constituit din 2324,67 m^3 borhot lichid și 988,33 m^3 dejecții bovine a fost tratat cu DHFA în doză de 113,28 g/lot experimental. Obiectivul principal al acestui studiu a fost evaluarea influenței SBA cu proprietăți antioxidante asupra eficienței procesului de fermentație anaerobă, în condiții industriale controlate.

Tabelul 5.1 Compoziția chimică a biogazului*

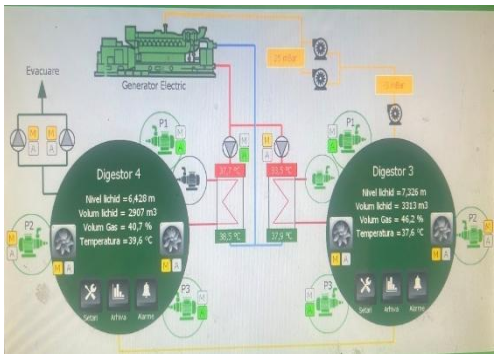


Figura 5.1 Interfața digitală de monitorizare a funcționării în timp real a stației de fermentație anaerobă din cadrul SRL „Garma Grup”

Componente	Unitate	Proba martor (digestor 4)	Proba tratată cu SBA (digestor 3)
Metan (CH_4)	% vol	60,2	65,8
Dioxid de carbon (CO_2)	% vol	37,5	32,1
Oxigen rezidual (O_2)	% vol	1,1	0,8
Hidrogen sulfurat (H_2S)	% vol	0,25	0,18

**rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat*

Monitorizarea digitală a parametrilor tehnologici (figura 5.1) a evidențiat diferențe semnificative între digestorul tratat și lotul martor. În varianta experimentală, volumul de biogaz generat a reprezentat 46,2%, comparativ cu 40,7% în cazul martorului, iar compoziția gazului a fost îmbunătățită. Astfel, s-a constatat o creștere a conținutului de metan până la 65,8% (față de 60,2% în martor), concomitent cu reducerea concentrațiilor de CO_2, O_2 și H_2S (tabelul 5.1). Aceste rezultate confirmă faptul că adaosul de DHFA contribuie la optimizarea procesului de fermentație anaerobă, prin favorizarea conversiei eficiente a materiei organice în metan și prin diminuarea formării de compuși gazoși nedoriți. Acțiunea sa antioxidantă poate fi corelată cu

inhibarea bacteriilor sulfat-reducătoare, mecanism ce explică reducerea concentrației de hidrogen sulfurat în biogazul final.

5.2 Studiul fezabilității implementării tehnologiei propuse în cadrul întreprinderii SRL „Garma Grup”

În vederea validării aplicative a rezultatelor obținute, tehnologia optimizată de digestie anaerobă cu aplicarea DHFA a fost implementată controlat la SRL „Garma Grup”, conform actului oficial de implementare. Utilizarea a 113,28 g DHFA (0,0003 mmol/L) pentru fermentația anaerobă a 3313 m^3 substrat a condus la producerea a 80 000 m^3 biogaz, cu un conținut mediu de 65% CH_4. Energia totală generată a fost estimată la 160 000 kWh, cu o valoare economică de 48 000 €, în condițiile unui cost al aditivului sub 34 €.

Tabelul 5.2 Eficiența energetică a digestiei anaerobe cu și fără aditiv SBA*

Parametru	Volum biogaz, m^3	Volum metan, m^3	Conținut de metan (%)	Energie generată (kWh)	Randament energetic specific (kWh/m^3 biogaz)	Randament economic specific (€/ m^3 biogaz)
Proba martor	60000	36000	60	120000	2,0	0,2
Proba cu SBA	80000	52000	65	48000	3,6	0,6

**rezultate obținute în cadrul tezei de doctorat*

Rezultatele sintetizate în tabelul 5.2 prezintă că adăugarea DHFA a determinat o creștere a volumului total de biogaz cu 33% și a potențialului metanogen cu peste 44%, comparativ cu proba martor. În urma experimentului efectuat, energia obținută a crescut de la 120 000 kWh la 480 000 kWh și randamentul energetic specific de la 2,0 la 3,6 kWh/m^3 biogaz. În plan economic, randamentul a crescut de trei ori, de la 0,2 €/m^3 la 0,6 €/m^3 biogaz. Aceste rezultate confirmă stimularea activității microbiotei anaerobe și îmbunătățirea conversiei biomasei, validând fezabilitatea tehnologiei în context industrial și al bioeconomiei circulare (Venkata Mohan et al., 2016; Reena et al., 2018; Eurostat, 2024).

Se poate observa, de asemenea, că aditivul DHFA contribuie la creșterea eficienței energetice a procesului, reducând timpul necesar pentru atingerea maximului de biogaz și optimizând raportul cost-beneficiu. În plus, creșterea conținutului de metan permite utilizarea biogazului obținut pentru producerea de energie electrică și termică, ceea ce susține tranziția către surse regenerabile de energie și diminuarea emisiilor de gaze cu efect de seră.

CONCLUZII ȘI RECOMANDĂRI PRACTICE

Lucrarea examinează sistematic valorificarea subproduselor de distilare și a produselor secundare vinicole prin fermentație anaerobă, utilizând SBA cu proprietăți antioxidante. Scopul cercetării a fost dublu: obținerea unui biogaz de calitate superioară și integrarea proceselor într-un sistem sustenabil, aliniat principiilor bioeconomiei circulare. Rezultatele experimentale și analitice obținute confirmă ipotezele de lucru și indică perspective clare de aplicare industrială

Astfel, în baza cercetărilor efectuate, au fost formulate următoarele concluzii, în concordanță cu obiectivele enunțate:

1. Caracterizarea detaliată a subproduselor de distilare și a produselor secundare vinicole a evidențiat potențialul acestora nu doar ca substrat energetic, ci și ca sursă de compuși bioactivi cu rol catalitic. Studiile au demonstrat că borhotul de cereale și tescovina de struguri oferă un echilibru optim între zaharuri fermentescibile, fibre structurale și polifenoli, condiții esențiale pentru procese fermentative eficiente.

2. Analiza structurii și a proprietăților redox ale SBA a evidențiat corelații semnificative între parametrii electronici ai moleculelor (HOMO, LUMO, ΔE) și influența acestora asupra cineticii fermentației. Rezultatele confirmă că integrarea metodelor experimentale și computaționale constituie o abordare solidă pentru dezvoltarea unor strategii eficiente de stimulare a procesului anaerob.

3. Studiul comparativ al fermentației aerobe și anaerobe, a demonstrat că SBA pot fi utilizate ca modulatori selectivi: unele substanțe (DHFA, escină, betulina, tomatina) accelerează metabolismul aerob, crescând emisia de CO_2, iar altele favorizează metanogeneza, sporind randamentul energetic al biogazului.

4. Investigarea concentrațiilor optime ale SBA în procesul de fermentație aerobă a relevat un efect dependent de doză, cu un interval de eficiență maximă (0,1–0,15 mmol/L). Această observație indică posibilitatea controlului procesului prin ajustarea concentrației în funcție de tipul substratului și condițiile de fermentație.

5. Implementarea practică a DHFA în cadrul unei întreprinderi industriale a demonstrat că metodele de activare biologică a fermentației sunt fezabile și eficace, cu rezultate cuantificabile în producția de biogaz și conținutul de metan, oferind dovezi pentru transferul tehnologic și aplicarea pe scară largă.

6. Tescovina de struguri a fost confirmată ca substrat multifuncțional, furnizând atât componente fermentescibile, cât și polifenoli cu rol antioxidant, ceea ce reduce necesitatea adaosului de substanțe externe și crește sustenabilitatea procesului.

7. Modelarea matematică a cineticii fermentației anaerobe a permis o estimare predictivă a comportamentului biomasei, facilitând planificarea proceselor industriale și optimizarea parametrilor operativi.

Recomandări practice

- Extinderea cercetărilor asupra unui portofoliu mai larg de SBA vegetale, în vederea identificării unor catalizatori naturali eficienți și sustenabili pentru fermentația anaerobă.
- Valorificarea tescovinei de struguri și a fracțiunilor solide (pieliță și semințe) ca surse de substrat fermentabil și polifenoli naturali, reducând costurile și dependența de aditivi chimici.
- Optimizarea concentrațiilor de SBA pentru fiecare tip de substrat și regim de fermentație, menținând eficiența maximă fără a induce inhibiție sau saturație enzimatică.
- Extinderea aplicării DHFA la alte tipuri de biomasă agroindustrială, în vederea validării aplicabilității generale a efectului său redox.
- Evaluarea sistematică a digestatului rezultat ca fertilizant organic, pentru închiderea ciclului agricol și promovarea economiei circulare.
- Dezvoltarea de biocatalizatori derivați din resurse naturale pentru optimizarea costurilor și creșterea eficienței industriale a fermentației anaerobe.
- Integrarea tehnologiilor de fermentație utilizând SBA în sistemele agroindustriale regionale, contribuind la obiectivele europene de neutralitate climatică și eficiență energetică.
- Promovarea colaborării între instituții de cercetare și sectorul industrial pentru implementarea pe scară largă a rezultatelor experimentale, inclusiv instruirea personalului și monitorizarea continuă a procesului.

BIBLIOGRAFIE

1. AMBREEN, R., HUSSAIN, S., SARFRAZ, S. Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment. *International Journal of Economic and Environmental Geology*, 2018, vol. 9, nr. 2, pp. 61–65. ISSN 2223-957X.

2. AMENDOLA, D., DE FAVERI, D., SPIGNO, G. Grape marc phenolics: Extraction kinetics, quality and stability of extracts. *Journal of Food Engineering*, 2010, vol. 97, nr. 3, pp. 384–392. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.10.033.

3. APOLINAR-VALIENTE, R., ROMERO-CASCALES, I., GÓMEZ-PLAZA, E., LÓPEZ-ROCA, J. M., RUIZ-GARCÍA, J. M. The composition of cell walls from grape marcs is affected by grape origin and enological technique. *Food Chemistry*, 2015, vol. 167, pp. 370–377. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.07.030.

4. ARIUNBAATAR, J., PANICO, A., ESPOSITO, G., PIROZZI, F., LENS, P. N. L. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied Energy*, 2014, vol. 123, pp. 143–156. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.035.

5. ASAM, Z., POULSEN, T., NZAMI, A.-S., RAXIQUE, R., KIELY, G. How can we improve biomethane production per unit of feedstock in biogas plants? *Applied Energy*, 2011, vol. 88, pp. 2013–2018. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.12.036.

6. BACA-BOCANEGRA, B., NOGALES-BUENO, J., HEREDIA, F. J., HERNÁNDEZ-HIERRO, J. M. Optimization of protein extraction of oenological interest from grape seed meal using design of experiments and response surface methodology. *Foods*, 2021, vol. 10, nr. 1, art. 79. https://doi.org/10.3390/foods10010079.

7. BOOKWALTER, G. N., WARNER, K., WALL, J. S., WU, Y. V., KWOLEK, W. F. Corn distillers' grains and other by-products of alcohol production in blended foods. II. Sensory, stability and processing studies. *Cereal Chemistry*, 1984, vol. 61, nr. 6, pp. 509–513.

8. BOTHAST, Roger S. Biotechnological processes for conversion of corn into ethanol. Applied *Microbiology and Biotechnology*, 2005, vol. 67, pp. 19–25. https://doi.org/10.1007/s00253-004-1819-8.

9. BUFFIÈRE, P., LOISEL, D., BERNET, N., DELGENÈS, J. P. A comprehensive method for organic matter characterization in solid wastes in view of assessing their anaerobic biodegradability. *Water Science and Technology*, 2008, vol. 58, nr. 7, pp. 1379–1384. https://doi.org/10.2166/wst.2008.517.

10. CHAUDHARY, Richa, ARORA, Meenakshi. Study on distillery effluent: chemical analysis and impact on environment. *International Journal of Advanced Engineering Technology*, 2011, vol. 2, nr. 2, pp. 352–356.

11. CHEDEA, Veronica Sanda. Procyanidins: characterisation, antioxidant properties and health benefits. Hauppauge, NY: *Nova Science Publishers*, 2016. ISBN 978-1-5361-0282-6.

12. CHURCH, Frank C., SWAISGOOD, Harold E., PORTER, David H., CATIGNANI, George L. Spectrophotometric assay using o-phthaldialdehyde for determination of proteolysis in milk and isolated milk proteins. *Journal of Dairy Science*, 1983, vol. 66, nr. 6, pp. 1219–1227. ISSN 0022-0302. https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(83)81926-2.

13. DAS, Aritra, MONDAL, Chanchal. Biogas production from co-digestion of substrates: a review. *International Research Journal of Environmental Sciences*, 2016, vol. 5, nr. 1, pp. 49–57. ISSN 2319–1414.

14. DEL MAR CONTRERAS, M., ROMERO-GARCÍA, J. M., LÓPEZ-LINARES, J. C., ROMERO, I., CASTRO, E. Residues from grapevine and wine production as feedstock for a biorefinery. *Food and Bioproducts Processing*, 2022, vol. 134, pp. 56–79. ISSN 0960-3085. https://doi.org/10.1016/j.fbp.2022.05.005.

15. GAMBIER, Fanny. Valorisation des marcs de raisins épuisés: vers un procédé d'extraction de tannins condensés à grande échelle pour la production d'adhésifs pour panneaux de particules. Thèse de doctorat. Nancy: Université de Lorraine, 2014.

16. GONÇALVES, Mariana Beatriz da Silva. Wine industry by-products as a source of active ingredients for topical applications. *Phytochemistry Reviews*, 2024, pp. 1–35. https://doi.org/10.1007/s11101-024-10030-4.

17. GURAN, Selma. Sustainable waste-to-energy technologies: gasification and pyrolysis. In: Sustainable food waste-to-energy systems. *Academic Press*, 2018, pp. 141–158. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811157-4.00008-5.

18. GURAN, Selma. Sustainable waste-to-energy technologies: gasification and pyrolysis. In: Sustainable food waste-to-energy systems. *Academic Press*, 2018, pp. 141–158. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811157-4.00008-5.

19. HU, C., YAN, B., WANG, K. J., XIAO, X. M. Modeling the performance of anaerobic digestion reactor by the anaerobic digestion system model (ADSM). *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, vol. 6, nr. 2, pp. 2095–2104. https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.03.018.

20. JAYAPRAKASHA, G. K., SELVI, T., SAKARIAH, K. K. Antibacterial and antioxidant activities of grape (*Vitis vinifera*) seed extracts. *Food Research International*, 2003, vol. 36, pp. 117–122. https://doi.org/10.1016/S0963-9969(02)00116-3.

21. JAYAPRAKASHA, G. K., SINGH, R. P., SAKARIAH, K. K. Antioxidant activity of grape seed (Vitis vinifera) extracts on peroxidation models in vitro. *Food Chemistry*, 2001, vol. 73, nr. 3, pp. 285–290. https://doi.org/10.1016/S0308-8146(00)00298-3.

22. LACHMAN, J., HEJTMÁNKOVÁ, A., KOTÍKOVÁ, Z., PIVEC, V., FERNANDEZ, E. C. Towards complex utilisation of winemaking residues: characterisation of grape seeds by total phenols, tocols and essential elements content as a by-product of winemaking. *Industrial Crops and Products*, 2013, vol. 49, pp. 445–453. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.05.022.

23. LAFKA, T.-I., SINANOGLOU, V., LAZOS, E. S. On the extraction and antioxidant activity of phenolic compounds from winery wastes. *Food Chemistry*, 2007, vol. 104, nr. 3, pp. 1206–1214. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2007.01.068.

24. LAMUELA-RAVENTÓS, Rosa M. Folin–Ciocalteu method for the measurement of total phenolic content and antioxidant capacity. In: Measurement of antioxidant activity & capacity: recent trends and applications. 2018, pp. 107–115. ISBN 978-1-4987-5760-5. https://doi.org/10.1002/9781119135388.ch6.

25. LEMES, A. C., EGEA, M. B., OLIVEIRA FILHO, J. G. D., GAUTÉRIO, G. V., RIBEIRO, B. D., COELHO, M. A. Z. Biological approaches for extraction of bioactive

compounds from agro-industrial by-products: a review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2022, vol. 9, art. 802543. https://doi.org/10.3389/fbioe.2021.802543.

26. LUTTERODT, H., SLAVIN, M., WHENT, M., TURNER, E., YU, L. Fatty acid composition, oxidative stability, antioxidant and antiproliferative properties of selected cold-pressed grape seed oils and flours. *Food Chemistry*, 2011, vol. 128, nr. 2, pp. 391–399. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.03.040.

27. MA, J., DUONG, T. H., SMITS, M., VERSTRAETE, W., CARBALLA, M. Enhanced biomethanation of kitchen waste by different pre-treatments. *Bioresource Technology*, 2011, vol. 102, nr. 2, pp. 592–599. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.122.

28. MA, J., ZHAO, Q. B., LAURENS, L. L. M., JARVIS, E. E., NAGLE, N. J., CHEN, S., FREAR, C. S. Mechanism, kinetics and microbiology of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion of algal biomass. *Biotechnology for Biofuels*, 2015, vol. 8, art. 141. https://doi.org/10.1186/s13068-015-0322-z.

29. MAHMOUD, N., ZEEMAN, G., GIJZEN, H., LETTINGA, G. Anaerobic stabilisation and conversion of biopolymers in primary sludge – effect of temperature and sludge retention time. *Water Research*, 2004, vol. 38, nr. 4, pp. 983–991. ISSN 0043-1354. https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.10.016.

30. MAZZOLENI, S., LANDI, C., CARTENÌ, F., DE ALTERIIS, E., GIANNINO, F., PACIELLO, L., PARASCANDOLA, P. A novel process-based model of microbial growth: self-inhibition in Saccharomyces cerevisiae aerobic fed-batch cultures. *Microbial Cell Factories*, 2015, vol. 14, pp. 1–14. https://doi.org/10.1186/s12934-015-0295-4.

31. MERICO, A., SULO, P., PIŠKUR, J., COMPAGNO, C. Fermentative lifestyle in yeasts belonging to the Saccharomyces complex. *The FEBS Journal*, 2007, vol. 274, pp. 976–989. https://doi.org/10.1111/j.1742-4658.2007.05645.x.

32. MERLI, R., PREZIOSI, M., ACAMPORA, A. How do scholars approach the circular economy? A systematic literature review. *Journal of Cleaner Production*, 2018, vol. 178, pp. 703–722. ISSN 0959-6526. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.12.112.

33. MERTENS, David R. Gravimetric determination of amylase-treated neutral detergent fiber in feeds with refluxing in beakers or crucibles: collaborative study. *Journal of AOAC International*, 2002, vol. 85, nr. 6, pp. 1217–1240. https://doi.org/10.1093/jaoac/85.6.1217.

34. MOLLICA, A., SCIOLI, G., DELLA VALLE, A., CICHELLI, A., NOVELLINO, E., BAUER, M., STEFANUCCI, A. Phenolic analysis and in vitro biological activity of red wine pomace and grape seeds oil derived from Vitis vinifera L. cv. Montepulciano d'Abruzzo. *Antioxidants*, 2021, vol. 10, nr. 11, art. 1704. https://doi.org/10.3390/antiox10111704.

35. MUÑOZ, P. A., PÉREZ, K., CASSANO, A., RUBY-FIGUEROA, R. Recovery of anthocyanins and monosaccharides from grape marc extract by nanofiltration membranes. *Molecules*, 2021, vol. 26, art. 2003. https://doi.org/10.3390/molecules26072003.

36. PEIXOTO, C. M., DIAS, M. I., ALVES, M. J., CALHELHA, R. C., BARROS, L., PINHO, S. P., FERREIRA, I. C. F. R. Grape pomace as a source of phenolic compounds and diverse bioactive properties. *Food Chemistry*, 2018, vol. 253, pp. 132–138. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.01.163.

37. PLĂMĂDEALĂ, V., SIURIS, A., RUSU, A., BULAT, L. Cercetări privind valorificarea ca îngrăşământ a deşeurilor din industria vinicolă şi cea de producere a alcoolului etilic. In: *Ştiinţa Agricolă*, 2016, nr. 1, pp. 3–8. ISSN 1857-0003.

38. RONDEAU, P., GAMBIER, F., JOLIBERT, F., BROSSE, N. Compositions and chemical variability of grape pomaces from French vineyard. *Industrial Crops and Products*, 2013, vol. 43, pp. 251–254. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.053.

39. RUCH, R.J., CHENG, S.J., KLAUNIG, J.E. Prevention of cytotoxicity and inhibition of intercellular communication by antioxidant catechins isolated from Chinese green tea. În: *Carcinogenesis*, 1989, vol. 10, nr. 6, p. 1003–1008. ISSN 0143-3334. DOI: https://doi.org/10.1093/carcin/10.6.1003.

40. SOUZA DA COSTA, B. S., SOLDEVILLA MURO, G., OLIVÁN GARCÍA, M., MOTILVA, M. J. Winemaking by-products as a source of phenolic compounds: comparative study of dehydration processes. *LWT – Food Science and Technology*, 2022, vol. 165, art. 113774. https://doi.org/10.1016/j.lwt.2022.113774.

41. VAN ROERMUND, CORNELIS W., IJLST, L., LINKA, N., WANDERS, R. J. A., WATERHAM, H. R. Peroxisomal ATP uptake is provided by two adenine nucleotide transporters and the ABCD transporters. *Frontiers in Cell and Developmental Biology*, 2022, vol. 9, article 788921. ISSN 2296-634X. DOI: https://doi.org/10.3389/fcell.2021.788921

42. VENKATA MOHAN, S., GOUD, R. K., CHIRANJEEVI, P., REDDY, C. N., ROHIT, M. V., KUMAR, A. N., SARKAR, O. Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: critical review and future perspectives. *Bioresource Technology*, 2016, vol. 215, pp. 2–12. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.130.

43. WELCH, Clifford R., WU, Qingli, SIMON, James E. Recent advances in anthocyanin analysis and characterization. *Current Analytical Chemistry*, 2008, vol. 4, nr. 2, pp. 75–101. https://doi.org/10.2174/157341108784587795

44. WESTERGAARD, Steen L., OLSSON, Lisbeth. A systems biology approach to study glucose repression in the yeast Saccharomyces cerevisiae. *Biotechnology and Bioengineering*, 2007, vol. 96, pp. 134–145. https://doi.org/10.1002/bit.21135.

45. XIE, Shang-Hua. Anaerobic co-digestion: a critical review of mathematical modelling for performance optimization. *Bioresource Technology*, 2016, vol. 222, pp. 498–512. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.015.

46. YEDDES, N., CHÉRIF, J. K., GUYOT, S., SOTIN, H., AYADI, M. T. Comparative study of antioxidant power, polyphenols, flavonoids and betacyanins of the peel and pulp of three Tunisian Opuntia forms. *Antioxidants*, 2013, vol. 2, nr. 2, pp. 37–51. https://doi.org/10.3390/antiox2020037.

47. YU, Jianmei, AHMEDNA, Mohamed. Functional components of grape pomace: their composition, biological properties and potential applications. *International Journal of Food Science and Technology*, 2013, vol. 48, pp. 221–237. https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2012.03197.x.

Lista publicațiilor autorului la tema tezei

1. Cărți de specialitate

1.2. Cărți de specialitate colective

1. DUCA, G., STURZA, R., COVALIOVA, O., COVACI, E., ROMANCIUC, L., **TAȘCA, C**. Modification of waste biomass digestion in the presence of additives of bioactive substances. *În: Redox Processes within Environmental and Technological Contexts*. Vol. 2, Cap. 9. SUA: IGI Global, 2023, pp.149–165 ISSN 2326-9162; eISSN 2326-9170. DOI: 10.4018/979-8-3693-0512-6.ch009.

2. DUCA, G., COVALIOV, V., COVALIOVA, O., ROMANCIUC, L., **TAȘCA, C**. Studiul proceselor redox în sisteme biochimice în prezența antioxidanților. *În: Procese redox cu transfer de electroni și proton: Monografie.* Chișinău: Editura USM, 2023, pp. 211–237. ISBN 978-9975-62-658-3.

2. Articole în reviste științifice

2.2. în reviste din alte baze de date acceptate de către ANACEC (cu indicarea bazei de date)

3. DUCA, G., COVALIOVA, O., COVACI, E., ROMANCIUC, L., **TAȘCA, C**. Effect of bioactive additives on biomass fermentation from agro-industrial sector. *Journal of Engineering Science*, 2022, vol. 29, nr. 3, pp. 176–188. ISSN 2587-3474. DOI: 10.52326/jes.utm.2022.29(3).15. *(Indexat în DOAJ, Index Copernicus)*

4. TAȘCA, C. Characteristics of biomass resulting from agro-industrial processes and possibilities of its evaluation in the context of the circular bioeconomy. *Journal of Engineering Science*, 2024, vol. 31, nr. 3, pp.156–178. ISSN 2587-3474.
DOI: 10.52326/jes.utm.2024.31(3).12. *(Indexat în DOAJ, Index Copernicus)*

5. TAȘCA, C. *Complex valorization of waste from the alcohol production industry.* Journal of Social Sciences, 2025, vol. 8, nr. 2, pp. 17-27. ISSN 2587-3490. DOI: https://doi.org/10.52326/jss.utm.2025.8(2).02.

3. Articole/ teze în lucrările conferințelor și altor manifestări științifice

6. COVALIOV, V., COVALIOVA, O., **TAȘCA, C.** Biochemical production of vitamin B12 from the agro-industrial wastes. În: *Proceedings of the International Conference "Intelligent Valorisation of Agro-Food Industrial Wastes"*, 7–8 octombrie 2021, Chișinău. Universitatea Tehnică a Moldovei, 2021, pp. 23. ISBN 978-9975-3464-2-9.

7. TAȘCA, C., COVACI, E., COVALIOVA, O. The influence of biocatalysts on biomass fermentation processes. În: *Proceedings of the International Conference "Intelligent Valorisation of Agro-Food Industrial Wastes"*, 7–8 octombrie 2021, Chișinău. Universitatea Tehnică a Moldovei, 2021, pp. 72. ISBN 978-9975-3464-2-9**.**

8. COVALIOVA, O., STURZA, R., COVACI, E., ROMANCIUC, L., **TAȘCA, C.** New additives of bioactive substances in the biochemical digestion processes. În: *Abstract Book of the 7th International Conference "Ecological and Environmental Chemistry"*, 3–4 martie 2022, Chișinău. Centrul Editorial-Poligrafic al USM, 2022, pp. 150–151. ISBN 978-9975-159-07-4. DOI: 10.19261/eec.2022.v1.

9. TAȘCA, C. Dinamica procesului de fermentare alcoolică a borhotului de cereale în prezența acidului dehidroxifumaric. În: *Conferința Tehnico-Științifică a Studenților,*

Masteranzilor și Doctoranzilor, 29–31 martie 2022, Chișinău. Tehnica-UTM, 2022, Vol. I, pp. 480–483. ISBN 978-9975-45-828-3.

10. TAȘCA, C. Studiul cineticii mecanismelor de fermentație anaerobă a biomasei în prezența antioxidanților. În: *Inovația: factor al dezvoltării social-economice*, Conferință științifică națională cu participare internațională, 17 decembrie 2021. Cahul: Universitatea de Stat „Bogdan Petriceicu Hasdeu", 2022, pp. 87–90. ISBN 978-9975-86-234-0.

11. DUCA, G., STURZA, R., COVALIOVA, O., COVACI, E., **TAȘCA, C.** The influence of bioactive additives on the process of alcoholic fermentation of waste biomass. În: *Abstract Book of the 5th International Conference "Modern Technologies in the Food Industry"*, 20–22 octombrie 2022, Chișinău. Universitatea Tehnică a Moldovei, 2022, p. 100. ISBN 978-9975-45-851-1.

12. TAȘCA, C., DUCA, G., COVACI, E. The impact of tomatin bac on the process of alcoholic fermentation of cereal biomass. În: *Abstract Book of the 7th International Conference "Ecological and Environmental Chemistry"*, 3–4 martie 2022, Chișinău. Centrul Editorial-Poligrafic al USM, 2022, pp. 186–187. ISBN 978-9975-159-07-4. DOI: 10.19261/eec.2022.v1.

13. TAȘCA, C., DUCA, G., COVACI, E. The influence of tomatin bac on the process of alcoholic fermentation of waste biomass. În: *Life Sciences in the Dialogue of Generations: Connections between Universities, Academia and Business Community*, Conferință științifică națională cu participare internațională, 29–30 septembrie 2022, Chișinău. Universitatea de Stat din Moldova, 2022, p. 197. ISBN 978-9975-159-80-7.

14. TAȘCA, C. Efectul SBA asupra fermentării biomasei din sectorul agroindustrial. În: *Conferința Tehnico-Științifică a Studenților, Masteranzilor și Doctoranzilor*, 28–30 martie 2023, Chișinău. Universitatea Tehnică a Moldovei, 2023, Vol. II, pp. 222–226. ISBN 978-9975-45-828-3.

15. TAȘCA, C. Study of the kinetics of biomass fermentation processes resulting from the alcohol industry. *În: Smart Life Sciences and Technology for Sustainable Development,* Conferință internațională, 28–30 iunie 2023, Chișinău. Universitatea de Stat din Moldova, 2023, p. 17. ISBN 978-9975-159-84-5.

16. TAȘCA, C. Effect of bioactive additives on biomass fermentation from agro-industrial sector. *În: Natural Sciences in the Dialogue of Generations,* Conferință națională cu participare internațională, 14–15 septembrie 2023, Chișinău. Universitatea de Stat din Moldova, 2023, p. 187. ISBN 978-9975-3430-9-1.

17. DUCA, G., ROMANCIUC, L., COVALIOVA, O., **TAȘCA, C.** Specifics of the redox processes in natural aquatic systems. În: *Geo- and Bioecological Problems of the Middle and Lower Dniester River Basin*, Conferință științifică cu participare internațională, 16–17 noiembrie 2024, Tiraspol. Tiraspol: Eco-TIRAS, 2024, pp. 78–81. ISBN 978-9975-89-320-6. DOI: 10.70739/gbp2024.18.

ADNOTARE

La teza cu titlul ***„Studiul proceselor de oxido – reducere în fermentarea anaerobă a biomasei în prezența antioxidanților”*** înaintată de către candidatul – **TAȘCA Corina,** pentru conferirea titlului științific de doctor în științe chimice la specialitatea -145.01 **Chimie Ecologică.**

Chișinău, 2025

Structura tezei: teza este scrisă în limba română și constă din introducere, cinci capitole, sinteza rezultatelor experimentale, concluzii generale și recomandări, bibliografie 223 de titluri și **1** anexă. Teza conține 118 de pagini cu text de bază, 41 figuri și 29 tabele. Rezultatele obținute sunt publicate în 17 lucrări științifice cu volum total de circa 8 coli de autor.

Cuvinte-cheie: substanțe biologic active, fermentație aerobă, fermentație anaerobă, activitate antioxidantă, borhot de cereale rezultat din producerea alcoolului etilic, tescovina de struguri, metanogeneză, sustenabilitate, conversia biochimică a biomasei.

Scopul lucrării: constă în optimizarea proceselor de valorificare a biomasei din vinificație și industria băuturilor alcoolice, utilizând fitocatalizatori redox pentru accelerarea proceselor de fermentație.

Obiectivele cercetării: Studiul a vizat valorificarea produselor secundare vinicole și a borhotului prin fermentație aerobă și anaerobă, analizând influența substanțelor biologic active cu proprietăți antioxidante asupra cineticii proceselor. Modelarea teoretică, bazată pe descriptorii HOMO, LUMO, ΔE și potențialul electrostatic, a permis elucidarea mecanismelor redox și optimizarea randamentului și calității biogazului.

Noutatea și originalitatea științifică: A fost evaluată aplicarea fitocatalizatorilor în accelerarea fermentației biomasei din industria băuturilor, prin analiza cineticii și a mecanismului reacției în prezența substanțelor biologic active.

Problema științifică principală rezolvată: A fost evaluată influența antioxidanților biologic activi asupra cineticii fermentației aerobă și anaerobă a produselor secundare vinicole și a borhotului, în vederea optimizării conversiei biomasei în biogaz de calitate. Rezultatele susțin integrarea proceselor într-un sistem sustenabil, conform bioeconomiei circulare, cu aplicabilitate industrială.

Semnificația teoretică: Au fost acumulate informații despre reactivitatea substanțelor biologic active în procese de fermentație aerobă și anaerobă. S-a determinat efectul substanțelor biologic active cu proprietăți antioxidante asupra cineticii proceselor de fermentație aerobă și anaerobă a produselor secundare din industria băuturilor

Valoarea aplicativă: Contribuția aplicativă constă în validarea rezultatelor obținute prin implementarea controlată a SBA (acidul dihidroxifumaric) în procesele de fermentație anaerobă la scară industrială, inclusiv asupra calității biogazului produs, prin creșterea conținutului de metan. Soluțiile propuse contribuie la dezvoltarea unui sistem sustenabil de gestionare a produselor secundare din industria băuturilor.

Implementarea rezultatelor științifice: Conform actului de implementare din 25 aprilie 2025, la întreprinderea SRL „Garma Grup” au fost realizate testări industriale cu aplicarea SBA pe 1 lot experimental de substrat compus din 2325 m^3 borhot lichid și 988 m^3 dejecții bovine. S-a înregistrat o producție sporită de biogaz și o îmbunătățire a calității acestuia, prin creșterea proporției de metan.

ANNOTATION

Of the thesis titled *"Study of Redox Processes in Anaerobic Fermentation of Biomass in the Presence of Antioxidants"*, submitted by the PhD candidate **TAȘCA Corina**, for the degree of Doctor of Chemical Sciences, specialty **145.01 Ecological Chemistry**.

Chișinău, 2025

Thesis structure: The thesis is written in Romanian and consists of an introduction, five chapters, a synthesis of experimental results, general conclusions and recommendations, a bibliography of 223 titles, and one appendix. The thesis comprises **118 pages of main text**, including **41 figures and 29 tables**. The results have been published in **17 scientific papers**, totaling approximately 8 author sheets.

Keywords: bioactive substances, aerobic fermentation, anaerobic fermentation, antioxidant activity, cereal stillage from ethanol production, grape pomace, methanogenesis, sustainability, biochemical conversion of biomass.

Research aim: To optimize biomass valorization processes from winemaking and alcoholic beverage industries through the use of redox phytocatalysts for accelerating fermentation processes.

Research objectives: The study focused on the valorization of winery by-products and cereal stillage through aerobic and anaerobic fermentation, analyzing the influence of antioxidant-rich bioactive substances on the kinetics of these processes. Theoretical modeling based on HOMO, LUMO, ΔE descriptors, and electrostatic potential allowed the elucidation of redox mechanisms and the optimization of process yield and biogas quality.

Scientific novelty and originality: The application of phytocatalysts was evaluated for accelerating fermentation of biomass from the beverage industry by analyzing the kinetics and reaction mechanisms in the presence of bioactive substances.

Main scientific problem solved: The study assessed the influence of bioactive antioxidants on the kinetics of aerobic and anaerobic fermentation of winery by-products and cereal stillage to optimize biomass conversion into high-quality biogas. The results support the integration of fermentation processes into a sustainable system aligned with circular bioeconomy principles and industrial applicability.

Theoretical significance: The work generated new insights into the reactivity of bioactive substances in aerobic and anaerobic fermentation processes. The effect of antioxidant bioactive substances on fermentation kinetics was determined.

Applicative value: The applied contribution lies in the validation of results through the controlled implementation of BAS (dihydroxyfumaric acid) in anaerobic fermentation processes at an industrial scale, with positive effects on the yield and quality of the resulting biogas. The proposed solutions contribute to the development of a sustainable management system for beverage industry by-products.

Implementation of scientific results: According to the implementation act dated April 25, 2025, at the company *SRL "Garma Grup"*, industrial-scale testing was carried out using BAS on one experimental lot composed of 2325 m³ liquid stillage and 988 m³ bovine manure. The tests recorded increased biogas production and improved quality, reflected in a higher methane proportion.

АННОТАЦИЯ

К диссертации на тему *«Исследование окислительно-восстановительных процессов при анаэробном сбраживании биомассы в присутствии антиоксидантов»*, представленной соискателем ученой степени **доктора химических наук** по специальности **145.01 – Экологическая химия** – **ТАШКА КОРИНА**.

Кишинэу, 2025

Структура диссертации: Диссертация написана на румынском языке и включает введение, пять глав, синтез экспериментальных результатов, общие выводы и рекомендации, библиографию из 223 наименований и одно приложение. Основной текст содержит **118 страниц**, включая **41 рисунок и 29 таблиц**. Полученные результаты опубликованы в **17 научных работах**, общим объемом около 8 авторских листов.

Ключевые слова: биологически активные вещества, аэробное сбраживание, анаэробное сбраживание, антиоксидантная активность, барда из этанольного производства, виноградная выжимка, метаногенез, устойчивое развитие, биохимическое преобразование биомассы.

Цель исследования: Оптимизация утилизации биомассы из винодельческой и алкогольной промышленности с применением редокс-фитокатализаторов.

Задачи исследования: Работа была направлена на утилизацию побочных продуктов винодельческой и спиртовой промышленности методом аэробной и анаэробной ферментации, с анализом влияния биологически активных веществ с антиоксидантными свойствами на кинетику этих процессов. Было проведено теоретическое моделирование с использованием HOMO, LUMO, ΔE и электростатического потенциала для анализа механизма и увеличения выхода метана.

Научная новизна и оригинальность: Оценена возможность применения фитокатализаторов для ускорения ферментации биомассы из алкогольной промышленности путем анализа кинетики и механизмов реакции в присутствии биологически активных веществ.

Решённая научная проблема: Установлено влияние антиоксидантов биологического происхождения на кинетику аэробного и анаэробного сбраживания побочных продуктов винодельческой промышленности и барды, с целью повышения эффективности преобразования биомассы в высококачественный биогаз. Полученные данные подтверждают возможность интеграции процессов ферментации в устойчивые производственные системы, соответствующие принципам циркулярной биоэкономики и промышленной применимости.

Теоретическая значимость: Получены новые данные о реакционной способности биологически активных веществ в процессах аэробной и анаэробной ферментации. Установлено влияние антиоксидантов на кинетику процессов сбраживания.

Прикладное значение: Практическая ценность заключается в валидации полученных результатов путем контролируемого внедрения БАВ (дигидроксифумаровая кислота) в процессы анаэробной ферментации на промышленном уровне, что привело к повышению выхода и улучшению качества полученного биогаза. Предложенные решения способствуют созданию устойчивой системы управления побочными продуктами производства алкогольных напитков.

Внедрение научных результатов: Согласно акту внедрения от 25 апреля 2025 года, на предприятии *SRL „Garma Grup”* были проведены промышленные испытания с использованием БАВ на одной экспериментальной партии, включающей 2325 м^3 жидкой барды и 988 м^3 коровьего навоза. Отмечено повышение выхода и качества биогаза благодаря росту содержания метана.

TAȘCA Corina

STUDIUL PROCESELOR DE OXIDO – REDUCERE ÎN FERMENTAREA ANAEROBĂ A BIOMASEI ÎN PREZENȚA ANTIOXIDANȚILOR

145.01. Chimie ecologică

Rezumatul tezei de doctor în științe chimice

Aprobat spre tipar: 11.09.2025
Hârtie ofset. Tipar ofset.
Coli de tipar: 2.2

Formatul hârtiei: 60×84 1/16
Tiraj: **50 exemplare**
Comanda nr. 112/25

Editura USM
Str. Al. Mateevici, 60, Chișinău, MD-2009