



MD 3814 F1 2009.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3814**<sup>(13)</sup> **F1**  
(51) Int. Cl.: *C12H 1/10* (2006.01)  
*C12F 3/00* (2006.01)  
*B09B 3/00* (2006.01)  
*C01C 3/12* (2006.01)  
*A62D 3/30* (2007.01)  
*A62D 3/33* (2007.01)  
*A62D 3/36* (2007.01)  
*A62D 101/24* (2007.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

<b>Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării</b>	
<p>(21) Nr. depozit: a 2008 0067 (22) Data depozit: 2008.03.06</p>	<p>(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2009.01.31, BOPI nr. 1/2009</p>
<p>(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; NENNO Vladimir, MD; COVALIOVA Olga, MD; DUCA Gheorghe, MD; GAINA Boris, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p>	

(54) **Procedeu de demetalizare a materiei prime vinicole și procedeu de  
obținere a reagentului pentru realizarea acestuia**

(57) **Rezumat:**

MD 3814 F1 2009.01.31

<p style="text-align: center;">1</p> <p>Invenția se referă la industria vinicolă, și anume la utilizarea deșeurilor de producție și la protecția mediului.</p> <p>Procedeu de demetalizare a vinurilor materie primă include tratarea acestora cu un compus ferocianuric al unui metal alcalin cu sedimentarea ulterioară a compușilor metalelor grele. Tratarea se efectuează cu o soluție hidroalcalină de fiero(III)-hexacianoferat(II) de sodiu sau de potasiu cu formula <math>\text{Na(K)Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]</math>, luată în cantitate stoichiometrică în raport cu conținutul cantitativ al fierului din vinul materie primă.</p> <p>Procedeu de obținere a reagentului pentru demetalizarea vinurilor materie primă include tra-</p>	<p>5</p> <p>10</p> <p>15</p>	<p style="text-align: center;">2</p> <p>tarea sedimentelor de la cleirea albastră a vinurilor cu soluție de hidroxid de sodiu sau de potasiu de 2...5% cu separarea ulterioară a soluției de sediment. Tratarea sedimentelor se efectuează cu recircularea de 5...7 ori a soluției alcaline la introducerea unor noi porții de sediment, iar separarea se efectuează prin electroflotare.</p> <p>Rezultatul constă în majorarea eficacității procesului de demetalizare a vinurilor materie primă, ieftinirea lui și utilizarea sedimentelor de la cleirea albastră din vinificație.</p> <p>Revendicări: 3</p>
--	------------------------------	--

## MD 3814 F1 2009.01.31

3

### Descriere:

Invenția se referă la industria viticolă și poate fi utilizată pentru eliminarea compușilor de fier, cupru și alte metale grele la producerea vinurilor și sucurilor, în procesele de producere a acidului tartric, a alcoolului pentru divin cu utilizarea deșeurilor de producție pentru protecția mediului. Acumularea metalelor grele în produsele viticole, cu aciditate sporită, are un caracter tehnogen în cea mai mare parte din cauza utilizării unor aparate cu proprietăți anticorozive joase. Motivul acumulării cuprului în vinurile materie primă este utilizarea la stropitul viilor a preparatelor fungicide ce conțin cupru.

Este cunoscut procedeul de demetalizare a materiei prime viticole, cu utilizarea adsorbantului mineral dispers – bentonita argiloasă, activată preliminar în soluție de acid clorhidric [1].

Acest procedeu nu asigură o eficacitate suficientă de epurare din cauza capacității de adsorbție mici și a selectivității adsorbantului utilizat în raport cu compușii metalelor grele, care se conțin în materia primă viticolă, totodată costul adsorbantului este mare.

Cea mai apropiată soluție este procedeul de demetalizare a materiei prime viticole, care include prelucrarea cu compusul ferrocianic al metalului alcalin și depunerea impurităților sub formă de compuși ai metalelor grele [2].

În calitate de compus ferrocianic al metalului alcalin se utilizează ferrocianura de potasiu, care, însă, este destul de costisitoare, iar în procesul demetalizării materiei prime viticole formează sedimente cu dispersie înaltă, separarea cărora este foarte dificilă și necesită cheltuieli mari pentru neutralizare. Procesul de prelucrare a materiei prime viticole cu sare de potasiu este de lungă durată din cauza activității de reacție joase, care poate decurge cca 30 zile.

Problema pe care o rezolvă prezenta invenție constă în majorarea eficacității și diminuarea duratei de realizare a procesului de demetalizare a materiei prime viticole, precum și ieftinirea acestuia; utilizarea deșeurilor de producție și protecția mediului.

Procedeul de demetalizare a vinurilor materie primă, conform invenției propuse, include tratarea acestora cu un compus ferrocianuric al unui metal alcalin cu sedimentarea ulterioară a compușilor metalelor grele. Tratarea se efectuează cu o soluție hidroalcalină de fiero(III)-hexacianoferat(II) de sodiu sau de potasiu cu formula  $\text{Na(K)Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ , luată în cantitate stoichiometrică în raport cu conținutul cantitativ al fierului din vinul materie primă.

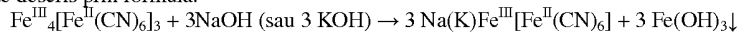
Procedeul de obținere a reagentului pentru demetalizarea vinurilor materie primă include tratarea sedimentelor de la cleirea albastră a vinurilor cu soluție de hidroxid de sodiu sau de potasiu de 2...5% cu separarea ulterioară a soluției de sediment. Tratarea sedimentelor se efectuează cu recircularea de 5...7 ori a soluției alcaline la introducerea unor noi porții de sediment, iar separarea se efectuează prin electroflotare.

Rezultatul constă în majorarea eficacității procesului de demetalizare a vinurilor materie primă, ieftinirea lui și utilizarea sedimentelor de la cleirea albastră din vinificație.

Soluția solubilă de albastru de Berlin spre deosebire de ferrocianura de potasiu are o activitate chimică sporită și intră în reacție rapid cu metalele grele – compușii fierului (III), cuprului și altele, transformându-se într-un sediment cristalin de albastru de Berlin, care se precipită repede, ceea ce contribuie la majorarea eficacității procesului de demetalizare a materiei prime viticole. Ieftinirea acestui proces este legată de obținerea concentratului alcalin apos de albastru de Berlin în calitate de produs al utilizării sedimentelor cleioase de la vinificație, impurificate cu soluție insolubilă de albastru de Berlin în soluție de hidroxid de sodiu sau de potasiu de 2...5%.

Sedimentele se formează în rezultatul prelucrării vinurilor materie primă, care conțin compuși ai fierului (III), cu hexacianoferat (II) de potasiu și această operație se cumulează cu introducerea bentonitei și a unor floclanți organici (numită cleirea albastră), care facilitează limpezirea vinurilor, formându-se un sediment, care conține atât bentonită, drojdii, substanțe organice, cât și 1...3 g/l de fiero (III)-hexacianoferat (II) cu formula generală  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$  (albastru de Berlin), iar aruncarea acestuia în mediul ambiant este periculoasă din cauza conținutului toxic.

Procesul de obținere a albastrului de Berlin solubil fiero (III)-hexacianoferat (II) de sodiu (potasiu) este descris prin formula:



Separarea extractului bazic de albastru de Berlin solubil de particulele coloidale solide de bentonită, drojdii, alte componente, se realizează prin aducerea suspensiei formate la concentrația de 2...5% cu separarea ulterioară a particulelor coloidale suspendate. Albastrul de Berlin solubil de concentrație sporită poate fi obținut prin repetarea alcalinizării noilor porții de sedimente cleioase cu aceeași soluție alcalină, purificată după fiecare alcalinizare de particule coloidale. Alcalinizarea poate fi repetată de 5...7 ori.

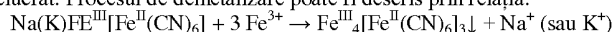
Albastrul de Berlin concentrat poate fi suplimentar supus filtrării minuțioase sau centrifugării, analizei pentru depistarea complexilor ferrocianici și utilizat în procesul de demetalizare conform condițiilor invenției.

## MD 3814 F1 2009.01.31

4

În legătură cu faptul că grupele CN din componența acestui compus sunt puternic legate în complexul ferocianic în molecule, acestea nu sunt toxice și nu prezintă pericol la utilizarea în procesul de demetalizare a materiei prime vinicole. Totodată, alcalinizarea remanentă a concentratului stabilizează produsul obținut, care poate fi păstrat în soluție apoasă până la utilizare. În același timp alcalinizarea remanentă a produsului nu are o influență mare asupra vinului la demetalizarea lui datorită atât cantității neînsemnate, cât și proprietăților de tampon ale acidului și mai întâi de toate ale acidului tartric, care se conține în vin.

Procesul de demetalizare a materialelor vinicole cu utilizarea concentratului apos de albastru de Berlin solubil obținut conform invenției poate fi realizat prin introducerea în producția vinicolă în cantități calculate în rezultatul analizei chimice atât a concentratului obținut, cât și a materialului vinicol prelucrat. Procesul de demetalizare poate fi descris prin relația:



Precipitatul de albastru de Berlin insolubil se caracterizează printr-o structură cristalină cu particule mai mari, datorită cărui fapt repede se sedimentează și poate fi înlăturat prin decantare. Trebuie de remarcat că astfel de sediment ulterior poate fi utilizat în producția secundară – în calitate de pigmenti, în compozițiile pentru prevenirea coroziunii ș.a.

Astfel, procedeul propus asigură majorarea eficacității la demetalizarea materiei prime vinicole și diminuarea duratei de sedimentare a precipitatului de albastru de Berlin, iar utilizarea deșeurilor de producție conduce la ieftinirea produsului finit. Totodată, se majorează puritatea ecologică a produselor vinicole din contul utilizării unei cantități reduse de materiale ferocianice în tehnologiile acestei industrii, iar deșeurile formate pot fi utilizate fără urmări ecologice.

### *Exemplu de realizare a invenției*

Concentratul alcalin apos de fiero (III)-hexacianoferat (II) de sodiu (sau potasiu) sub formă de soluție solubilă de albastru de Berlin cu formula generală  $\text{Na(K)Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  a fost extras din sedimentele cleioase de la vinificație, care conțin 3 g/l de fiero (III)-hexacianoferat (II) cu formula generală  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , prin prelucrarea cu soluție de hidroxid de sodiu de 2% în așa o cantitate pentru a obține o suspensie cu concentrația de 5% de componente insolubile de precipitat. Volumul suspensiei în condiții de laborator a fost de 2 L, valoarea inițială a pH-ului a fost de 10,2.

După aceasta în concentratul obținut inițial a fost introdusă o porție nouă de sediment cleios de la vinificație, amestecul a fost agitat și supus din nou separării, repetând această operație de 5 ori, concentrația albastrului de Berlin solubil este de 14,8 g/l.

Pentru demetalizare a fost utilizat vinul cu concentrația compușilor de fier de 15,4 mg/l, în care a fost introdusă o cantitate calculată de produs – concentrat de albastru de Berlin solubil, apoi a fost efectuată analiza chimică repetată conform metodei cunoscute, determinând cantitatea remanentă de compuși ai fierului într-o perioadă de timp determinată. De asemenea a fost determinat timpul de sedimentare a precipitatului.

Pentru comparație, procesul de demetalizare a fost efectuat conform condițiilor celei mai apropiate soluții.

Datele experimentelor sunt prezentate în tabel.

Tabel

Indicatori	Durata, ore					
	Conform condițiilor invenției			Conform celei mai apropiate soluții		
	1 oră	8 ore	24 ore	1 oră	8 ore	24 ore
Cantitate remanentă de fier în vin, mg/l	5,6	0,8	0,1	8,3	2,8	0,5
Eficacitatea demetalizării, %	62,2	94,6	99,33	44,02	81,1	94,2
Gradul de sedimentare a albastrului de Berlin în vinul prelucrat, %	56	81	98	25	68	82

Rezultatele obținute atestă că diminuarea cantității de compuși ai fierului în vinul prelucrat în anumite perioade de timp este mai efectivă conform condițiilor invenției propuse decât conform condițiilor celei mai apropiate soluții, totodată, se micșorează timpul de sedimentare a albastrului de Berlin insolubil, care determină în principiu eficacitatea procedurii și ieftinirea acestuia din contul utilizării deșeurilor de producție. În final, aceasta contribuie la creșterea purității producției vinicole din contul utilizării unei cantități mai mici de ferocianuri în tehnologiile de prelucrare a materiei prime vinicole, iar deșeurile formate pot fi reutilizate.

## MD 3814 F1 2009.01.31

5

### (57) Revendicări:

- 5 1. Procedeu de demetalizare a vinurilor materie primă, care include tratarea acestora cu un compus ferocianuric al unui metal alcalin cu sedimentarea ulterioară a compușilor metalelor grele, **caracterizat prin aceea că** tratarea se efectuează cu o soluție hidroalcalină de fiero(III)-hexacianoferat(II) de sodiu sau de potasiu cu formula  $\text{Na}(\text{K})\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ , luată în cantitate stoichiometrică în raport cu conținutul cantitativ al fierului din vinul materie primă.
- 10 2. Procedeu de obținere a reagentului pentru demetalizarea vinurilor materie primă, conform procedului revendicat în revendicarea 1, care include tratarea sedimentelor de la cleirea albastră a vinurilor cu soluție de hidroxid de sodiu sau de potasiu de 2...5% cu separarea ulterioară a soluției de sediment.
- 15 3. Procedeu conform revendicării 2, în care tratarea sedimentelor se efectuează cu recircularea de 5...7 ori a soluției alcaline la introducerea unor noi porții de sediment, iar separarea se efectuează prin electroflotare.

20

### (56) Referințe bibliografice:

1. MD 1747 G2 2001.09.30
2. Г. Дука, Б. Гайна, О. Ковалева, В. Ковалев, М. Гонца. Экологически чистое винодельческое производство. Chișinău, Știința, 2004, с.348-349

<b>Șef Secție:</b>	COLESNIC Inesa
<b>Examinator:</b>	DUBĂSARU Nina
<b>Redactor:</b>	LOZAVANU Maria

## RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2008 0067	(85) Data fazei naționale PCT:	
(22) Data depozit: 2008.03.06	(86) Cerere internațională PCT:	
<p>(51) : <b>Int.Cl:</b> <i>C12H 1/10</i> (2006.01)  <i>C12F 3/00</i> (2006.01)  <i>B09B 3/00</i> (2006.01)  <i>C01C 3/12</i> (2006.01)  <i>A62D 3/30</i> (2007.01)  <i>A62D 3/33</i> (2007.01)  <i>A62D 3/36</i> (2007.01)  <i>A62D 101/24</i> (2007.01)</p> <p>Alți indici de clasificare:</p> <p><b>Titlul</b> : Procedeu de demetalizare a materiei prime venicole și procedeu de obținere a reagentului pentru realizarea acestuia</p> <p>(71) Solicitantul : UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD</p> <p>Termeni caracteristici :</p> <p>a) limba română: hexacianoferat, demetalizare, sedimente  b) limba engleză: ferricyanide, demetalization, waste  c) limba rusă: гексацианоферриат, деметаллизация, отходы</p>		
<b>I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. 8</b>		
MD Perioada 1993 – 2008 EA Perioada 1996 – 2008 SU Perioada 1972 – 1993		
<b>II. Documente considerate ca relevante</b>		
<b>Categoria *</b>	<b>Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente</b>	<b>Numărul revendicării vizate</b>
A	1. MD 1747 G2 2001.09.30	1
A	2. Г.Дука, Б.Ганна, О.Ковалева, В.Ковалев, М.Гонца. Экологически чистое винодельческое производство. Chișinău. Știința, 2004, с.348-349.	1
A	3. RU 2068876 C1 1996.11.10	1
A	4.MD 1618 G2 2001.02.28	1
A	5. MD 3412 G2 2007.10.31	1
<input type="checkbox"/> <b>Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II</b>		<input type="checkbox"/> <b>Informația referitoare la brevete paralele se anexează</b>
<b>* categoriile speciale ale documentelor consultate:</b>		<b>P</b> - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
<b>A</b> - document care definește stadiul anterior general		<b>T</b> - document publicat după data de depozit sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
<b>E</b> - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		<b>X</b> - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
<b>L</b> - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la determinarea datei publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres ( se va indica motivul)		<b>Y</b> - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
<b>O</b> - document referitor la o divulgare		<b>&amp;</b> - document care face parte din aceeași familie de documente

orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă	
Data finalizării documentării 2008-11-10	
Examinatorul DUBĂSARU Nina	