



MD 1783 Y 2024.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1783** (13) **Y**
(51) Int.Cl: *C12G 1/04* (2006.01)
C01D 5/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ

În termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție de scurtă durată, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: s 2023 0084 (22) Data depozit: 2023.10.12	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2024.09.30, BOPI nr. 9/2024
(71) Solicitant: INSTITUȚIA PUBLICĂ INSTITUTUL ȘTIINȚIFICO-PRACTIC DE HORTICULTURĂ ȘI TEHNOLOGII ALIMENTARE, MD (72) Inventatori: TARAN Nicolae, MD; PRIDA Ivan, MD; MORARI Boris, MD (73) Titular: INSTITUȚIA PUBLICĂ INSTITUTUL ȘTIINȚIFICO-PRACTIC DE HORTICULTURĂ ȘI TEHNOLOGII ALIMENTARE, MD	

(54) Procedeu de sulfitare a produsului vinicol

(57) Rezumat:

Invenția se referă la industria vinicolă, și anume la procedee de sulfitare a produselor vinicole.
Procedeul de sulfitare, conform invenției, include pregătirea unei soluții de sare

a acidului sulfuros, tratarea acesteia cu un cationit puternic acid în H⁺-formă și introducerea ulterioară a soluției tratate în produsul vinicol.
Revendicări: 2

MD 1783 Y 2024.09.30

Descriere:

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

Sulfitarea produselor vinicole este un procedeu de rutină, folosit larg în industria vinicolă la diferite etape de producere fiind introdus în documentele normative și tehnologice la fabricarea acestora, cu unele restricții, care se referă la limitele acestui procedeu și natura sursei de dioxid de sulf (acid sulfuros).

Mai mult ca atât, sulfitarea produselor vinicole, în pofida toxicității dioxidului de sulf (și acidul sulfuros, format în soluții după solubilizarea acestuia), rămâne o operațiune tehnologică indispensabilă la fabricarea produselor vinicole, datorită proprietăților acestuia de antiseptic, antioxidant și conservant. În dependență de necesitățile și posibilitățile tehnice și tehnologice, sulfitarea produselor vinicole este efectuată folosind în calitate de sursă a dioxidului de sulf a sulfului nativ, a dioxidului de sulf lichefiat și a sărurilor acidului sulfuros – a sulfiților [1].

Sulfitarea produselor vinicole cu utilizarea sulfului nativ este efectuată prin arderea acestuia și dizolvarea dioxidului de sulf gazos, format în urma oxidării sulfului nativ la ardere, în produsele vinicole [2].

Procedeul este simplu de executat (de regulă, sulful nativ este ars în dispozitive speciale sub formă de fitiluri), însă, în așa mod, este practic imposibil de a asigura concentrații precise în produsele vinicole tratate. Procedeul se folosește, de regulă, în condițiile vinificației artizanale, pentru sulfitarea vinurilor în butoaie etc.

Cel mai răspândit procedeu de sulfitare a produselor vinicole este cu utilizarea dioxidului de sulf lichefiat, care este folosit pentru pregătirea prealabilă a soluțiilor de lucru (inclusiv apoase) și/sau pentru introducerea directă în mustuală, must, vin materie primă și alte produse sau semifabricate vinicole, în flux continuu sau cu amestecare intensivă [3].

Procedeul menționat este larg utilizat la întreprinderile vinicole mari pentru sulfitarea volumelor industriale de produse vinicole.

În același timp, folosirea dioxidului de sulf lichefiat, care prezintă un produs cu grad înalt de pericol și toxicitate, necesită folosirea unor baloane speciale (necorozive, rezistente la presiune) și crearea condițiilor speciale de stocare a acestor baloane. Utilizarea dioxidului de sulf lichefiat necesită, de asemenea, condiții speciale de pregătire a soluțiilor de lucru, de utilizare a sistemelor și dozatoarelor speciale etc.

Mai este cunoscut și folosit procedeu de sulfitare a produselor vinicole cu utilizarea sărurilor acidului sulfuros – sulfiților de potasiu [4].

Acest procedeu este simplu, nu necesită precauții deosebite la păstrarea materialelor (sulfiții prezintă săruri destul de stabile, sub formă de praf/cristale/tablete higroscopice, care pot fi păstrate în ambalaje ermetice din plastic, folii de aluminiu etc., în condiții obișnuite). Folosirea acestor săruri pentru sulfitare nu necesită nici calificare înaltă, nici precauții deosebite. Sulfitarea cu utilizarea sulfiților de potasiu se limitează la cântărirea cantității calculate de acest material și introducerea lui în volumul necesar de produs vinicol (cu amestec intensiv), cu sau fără solubilizarea prealabilă a acestuia în apă sau produs vinicol.

Prin urmare, acest procedeu, datorită avantajului vădit, a căpătat o răspândire mare nu numai în vinificația artizanală, dar și la întreprinderile vinicole mari.

În același timp, dezavantajul de bază a acestui procedeu este îmbogățirea produselor vinicole cu ioni de potasiu, fapt ce duce la apariția riscului de turbureli cristaline în rezultatul precipitării sărurilor tartrice și limitează domeniul de utilizare a acestui procedeu la primele etape de fabricare a produselor vinicole.

Este cunoscut și procedeu de sulfitare a produsului vinicol, care prevede pregătirea soluției apoase de sulfit de potasiu, adăugarea în aceasta a acidului tartric, amestecarea intensivă cu separarea opțională a precipitatului format, precum și administrarea amestecului în produsul vinicol. În calitate de sulfit de potasiu se utilizează metabisulfitul de potasiu, din care se pregătește o soluție apoasă cu concentrația de 100 g/dm³, iar soluția apoasă de acid tartric are o concentrație de 250...300 g/dm³ și se adaugă în soluția de metabisulfid de potasiu în raport de 1:2 respectiv, după volum [5].

Procedeul permite diminuarea sau excluderea riscurilor de apariție a turbureliilor cristaline în producția vinicolă sulfitată, fapt ce mărește diapazonul de utilizare a acestuia la toate etapele de fabricare a producției vinicole, inclusiv sulfitarea vinurilor stabile înainte de îmbuteliere.

În același timp procedeu cunoscut este destul de costisitor (datorită necesității utilizării a componentelor scumpe - sărurilor de sulfiți de potasiu și a acidului tartric) și necesită o calificare destul de ridicată a personalului la utilizarea acestuia în producere.

Scopul invenției, precum și problema pe care o rezolvă invenția, sunt diminuarea costurilor și simplificarea procedurii de sulfitare a produselor vinicole cu utilizarea soluțiilor sărurilor acidului

sulfuros, cu păstrarea domeniului de utilizare a procedului pentru toate etapele de producere a produselor vinicole.

Problema este soluționată prin aceea că, procedeul propus de sulfitare a produsului vinicol, include pregătirea unei soluții de sare a acidului sulfuros, tratarea acesteia cu un cationit puternic acid în H^+ -formă și introducerea ulterioară a soluției tratate în produsul vinicol.

Totodată, în calitate de sare a acidului sulfuros se utilizează metabisulfit de potasiu sau de sodiu, iar soluția se pregătește prin dizolvarea sării în apă sau în produs vinicol până la o concentrație de 2-5% mas.

Rezultatul tehnic al invenției constă în diminuarea costurilor și simplificarea procesului de sulfitare a produselor vinicole.

Diminuarea costurilor la sulfizarea producției vinicole prin procedeul propus are loc ca rezultat al excluderii necesității utilizării unor compuși (produse) destul de costisitori – a acidului tartric și metabisulfitului de potasiu.

În schimb, procedeul propus prevede tratarea soluțiilor sărurilor acidului sulfuros cu cationiți puternici acizi în H^+ -formă, care, în pofida costului acestora comparabil cu costul acidului tartric, sunt produse regenerabile (prin tratare cu soluții concentrate de acizi neorganici ieftini, de exemplu, acid sulfuric sau clorhidric) și pot fi utilizați în cicluri repetate.

Mai mult ca atât, procedeul propus include posibilitatea folosirii și altor săruri ale acidului sulfuros, inclusiv și a sărurilor de sodiu, care sunt cu mult mai ieftine.

Pentru efectuarea acestui procedeu sunt folosite materiale auxiliare, larg utilizate în industrie (săruri ale acidului sulfuros, cationiți puternici acizi, acizi anorganici).

Tratarea soluțiilor cu cationiți poate fi efectuată atât periodic (în vase de sticlă, de plastic etc.), cât și cu trecerea acestora prin straturi de cationiți, plasați în coloane, cartușe etc. Totodată, tratarea poate fi efectuată atât nemijlocit înainte de sulfizarea produselor vinicole, cât și în prealabil, cu păstrarea, inclusiv îndelungată, a soluțiilor tratate.

Procedeul propus se efectuează, de regulă, utilizând cantități concrete, prealabil pregătite (inclusiv regenerate, activate) de cationiți, plasați în vase inerte cu posibilitatea de amestecare, sau în coloane, cartușe etc, dotate cu orificii de intrare și scurgere.

Cantitățile concrete de cationiți (și vasele, în care ele sunt plasate) sunt selectate, preferabil, în așa fel, că la efectuarea unitară a procedului, să fie utilizată o cantitate predeterminată de soluție pentru sulfizarea unor cantități concrete de produse vinicole.

Ca date inițiale sunt utilizate:

- capacitatea specifică de schimb ionic (CSI) a cationitului concret (pentru majoritatea cationiților puternici acizi industriali în H^+ -formă, CSI este în limita de 1,0-2,5 echiv/dm³);
- concentrația și natura sărurilor de acid sulfuros.

Stoichiometric, pentru eliberarea a 1 g/mol de acid sulfuros (H_2SO_3) prin cationare (echivalentul a 64 g dioxid de sulf) din 1 g/mol de sulfiți (126 g de Na_2SO_3 sau 158 g de K_2SO_3), sunt necesare 2 unități de CSI. La cationarea a 1 g/mol de bisulfiți (190 g de $Na_2S_2O_5$ sau 222 g de $K_2S_2O_5$), cu consumul acelorași 2 unități de CSI, se eliberează 2 g/mol de acid sulfuros (echivalent al 128 g dioxid de sulf), fapt, ce argumentează alegerea utilizării preponderente a ultimilor în procedeul propus.

Așa fiind, soluțiile sărurilor acidului sulfuros sunt tratate cu cantitățile (volumele) corespunzătoare de cationit, care trebuie să fie cel puțin, respectiv, de 0,104 și 0,126 dm³ la fiecare dm³ de soluție de 2%, și cel puțin, respectiv, de 0,260 și 0,315 dm³ la fiecare dm³ de soluție de 5%, pentru un cationit cu CSI de 2 echiv/dm³.

Cantitățile practice de cationiți, ținând cont de activitatea lor în mediu moderat sau puternic acid (al soluției de acid sulfuros format), sunt luate mai mari cu 15-30%, la tratarea soluțiilor cu concentrația de 2%, și cu 30-50% la tratarea soluțiilor cu concentrația de 5%.

Soluțiile sărurilor respective sunt tratate cu cationiți prin contactare la amestecare (în vase) sau la trecere prin straturi (în coloane, cartușe).

Ulterior, soluțiile tratate sunt separate de cationiți direct în produsele vinicole (sulfitare directă) sau în vase separate (cu păstrare până la introducerea lor în produsele vinicole pentru sulfitare).

Cationiții folosiți (saturați/epuizați) pot fi regenerați multiplu cu soluții de acizi puternici (de regulă, acid sulfuric sau clorhidric) conform regimurilor de rutină, stipulate de producători pentru fiecare tip de cationit în parte.

Regenerarea cationiților poate fi realizată direct în aceleași vase, coloane sau cartușe, fapt ce simplifică efectuarea și diminuează cheltuielile.

Exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Prealabil a fost determinată cantitatea de dioxid de sulf – 20 g, necesară pentru adiționare în vinul alb sec cu concentrația inițială de 80 mg/dm³ SO₂, păstrat într-un butoi de 500 dm³, pentru a atinge concentrația optimă de 120 mg/dm³:

$$(120 - 80) \text{ mg/dm}^3 \times 500 \text{ dm}^3 = 40 \times 500 = 20000 \text{ mg} = 20 \text{ g.}$$

5 Pentru sulfitare a fost folosit metabisulfitul de sodiu, cantitatea stoechiometric egală cu $(190/128) \times 20 \text{ g} = 30 \text{ g}$.

Pentru tratarea soluției de metabisulfid de sodiu a fost utilizat cationitul KY-2-84C în H⁺-formă, cu CSI de 1,8 echiv/dm³.

Cantitatea de cationit, necesară pentru efectuarea procedurii a fost calculată și este egală cu:

$$20/64 = 0,3125 \text{ unități CSI sau } 0,3125/1,8 = 0,174 \text{ dm}^3.$$

10 Cantitatea (volumul) reală de cationit, reeșind din faptul că metabisulfitul de sodiu cântărit (30 g) a fost dizolvat în 600 ml de vin sec alb (soluție de 5%), a fost stabilită cu o rezervă de 50% și anume: $0,174 \times 1,5 = 0,26 \text{ dm}^3$.

15 Soluția de metabisulfid de sodiu și cationitul au fost introduși într-o colbă de sticlă de 1,5 dm³ și tratarea a fost efectuată prin contactare în decurs de 4 ore cu amestecare lejeră periodică.

După tratare soluția a fost scursă atent de pe cationit direct în butoiul cu vin, iar cationitul folosit (epuizat) a fost regenerat conform recomandărilor producătorului.

Conținutul butoiului a fost amestecat suficient cu ajutorul unui amestecător manual, după care a fost prelevată mostra medie.

20 Concentrația dioxidului de sulf, după sulfizarea vinului sec prin metoda propusă, determinată în mostra medie, a constituit 117 mg/l.

În vinul sulfitat nu a fost depistată majorarea concentrației ionilor de sodiu.

Exemplul 2

25 Pentru îngrijirea partidelor industriale de vin în procesul de păstrare și tratare, în volum total de 5000 dal, cu doza totală maximă de sulfitare de 100 mg/dm³, a fost determinată cantitatea maximă necesară de dioxid de sulf, egală cu $50000 \text{ dm}^3 \times 100 = 5000000 \text{ mg}$ sau 5000 g sau 5 kg.

Cantitatea stoechiometrică de metabisulfid de potasiu (K₂S₂O₅:1H₂O) necesară pentru pregătirea soluției de lucru, suficientă pentru sulfizarea acestei cantități de vin constituie:

$$[(222+18)/128] \times 5 \text{ kg} = 9,375 \text{ kg sau aproximativ } 10 \text{ kg}$$

30 Pentru comodități de producere, s-a preconizat pregătirea soluției de lucru în două butoaie de plastic a câte 200 dm³ (total 400 dm³), utilizând pentru tratare a soluției de metabisulfid de potasiu cu concentrația de 2,5 %, pregătită în vin sec alb materie primă.

Pentru tratarea soluției de metabisulfid de potasiu a fost utilizat cationitul Lewatit S-100 în H⁺-formă, cu CSI 2,5 echiv/dm³.

35 Cantitatea minimă de cationit, necesară pentru efectuarea procedurii este egală cu: $5000/64 = 78,1$ unități CSI sau $78,1/2,5 = 31,24 \text{ dm}^3$.

Cantitatea (volumul) reală de cationit, reeșind din rezerva tehnologică recomandată, a fost stabilită mai mare cu 25% și anume: $31,24 \times 1,25 = 39,0 \text{ dm}^3$.

40 Soluția de metabisulfid de potasiu și cationitul au fost introduse în butoaiele de plastic a câte 30 dm³ și supuse tratării prin contactare în decurs de 24 ore cu amestecare lejeră periodică în primele 6 ore.

Soluția tratată, după păstrare în decurs de o noapte, a fost scursă atent de pe cationit într-un butoi închis.

Cationitul folosit (epuizat) a fost supus regenerării conform recomandărilor producătorului.

45 Concentrația dioxidului de sulf în soluția tratată (din butoi) în volum de 395 dm³ a constituit 1,15 %. Soluția practic nu conține cationi de potasiu.

Soluția tratată a fost folosită, pe măsura necesității, la sulfizarea vinurilor, inclusiv stabile la tulburări cristaline. Sulfizarea nu a afectat stabilitatea vinurilor.

Exemplul 3

50 Pentru corectarea concentrației dioxidului de sulf de la 135 mg/dm³ până la 180 mg/dm³ în vinul alb sec în cantitate de 1000 dal a fost prealabil determinată cantitatea de dioxid de sulf – 450 g.

Pentru sulfitare a fost folosit metabisulfitul de potasiu, cantitatea stoechiometric egală cu $(222/128) \times 450 = 800 \text{ g}$.

Tratarea soluției de metabisulfid de potasiu a fost preconizată de a fi efectuată prin trecerea acesteia printr-o coloană, umplută cu cationitul Pirolite C-100 în H⁺-formă, cu CSI de 2,0 echiv/dm³.

55 Cantitatea de cationit, necesară la tratarea soluției de metabisulfid de potasiu este de cel puțin: $450/64 = 7,031$ unități CSI sau $7,031/2,5 = 2,8 \text{ dm}^3$.

Cantitatea (volumul) reală de cationit, reeșind din faptul că metabisulfitul de potasiu cântărit (800 g) a fost dizolvat în 22 dm³ de vin sec alb (3,5%), a fost stabilită cu o rezervă de 40%, și anume: $2,8 \times 1,4 = 3,9 \text{ dm}^3$.

Cationitul a fost plasat într-o coloană verticală de sticlă, orificiul de sus a căreia a fost unit cu vasul în care se afla soluția de metabisulfid de potasiu.

Volumul soluției (22 dm³) a fost lent trecut prin straturile de cationit din coloană în decurs de aproximativ 5 ore, cu acumularea soluției tratate într-un vas închis.

5 Cationitul folosit (epuizat), după scurgerea minuțioasă a soluției tratate din coloană, a fost supus regenerării conform recomandărilor producătorului, care a fost efectuată direct în coloană.

Soluția tratată din vasul închis a fost introdusă în volumul vinului din vas (în 1000 dal de vin).

Din conținutul vasului, după ce a fost amestecat suficient cu ajutorul unui amestecător mecanic, a fost prelevată mostra medie.

10 Concentrația dioxidului de sulf total, determinată în mostra medie a fost de 175 mg/L. În vinul sec tratat nu a fost depistată mărirea concentrației de potasiu.

Exemplele descrise permit de a trage concluzia că, procedeul propus permite obținerea efectului pozitiv preconizat, adică diminuarea cheltuielilor (cationiții utilizați sunt regenerabili) și simplificarea procedurii de sulfatare a produselor vinicole.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Rusu Emil. Vinificația primară. Chișinău, Contenintal Grup, 2011, p. 196-220
2. Rusu Emil. Vinificația primară. Chișinău, Contenintal Grup, 2011, p. 208-209
3. Rusu Emil. Vinificația primară. Chișinău, Contenintal Grup, 2011, p. 209-215
4. Rusu Emil. Vinificația primară. Chișinău, Contenintal Grup, 2011, p. 215-216
5. MD 952 Y 2015.09.30

(57) Revendicări:

1. Procedeu de sulfatare a produsului vinicol, care include pregătirea unei soluții de sare a acidului sulfuros, tratarea acesteia cu un cationit puternic acid în H⁺-formă și introducerea ulterioară a soluției tratate în produsul vinicol.

2. Procedeu, conform revendicării 1, în care în calitate de sare a acidului sulfuros se utilizează metabisulfid de potasiu sau de sodiu, iar soluția se pregătește prin dizolvarea sării în apă sau în produs vinicol până la o concentrație de 2-5% mas.

RAPPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: s 2023 0084

(22) Data deponit: 2023.10.12

(71) Solicitant: **INSTITUȚIA PUBLICĂ INSTITUTUL ȘTIINȚIFICO-PRACTIC DE HORTICULTURĂ ȘI TEHNOLOGII ALIMENTARE, MD**

(54) Titlu: Procedeu de sulfitare a produselor vinicole

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** *C12G 1/04* (2006.01)
C01D 5/00 (2006.01)

III. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)

MD - Intern « Documentare Inventii » (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stânga/dreapta): **Int.Cl: C12G 1/04** (2006.01)
C01D 5/00 (2006.01)

Sulfitare, cationit

EA, (Eapatis): Int.Cl: C12G 1/04 (2006.01)
C01D 5/00 (2006.01)

Сульфитация, катионит, смола

SU (certificate de autor): Int.Cl: C12G 1/04 (2006.01)
C01D 5/00 (2006.01)

Сульфитация, катионит, смола

IV. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate

www.google.com

V. Documente considerate a fi relevante

Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D	Rusu Emil. Vinificația primară. Chișinău, Contenintal Grup, 2011, p. 196-220	1, 2
A, D	Rusu Emil. Vinificația primară. Chișinău, Contenintal Grup, 2011, p. 208-209	1, 2
A, D	Rusu Emil. Vinificația primară. Chișinău, Contenintal Grup, 2011, p. 209-215	1, 2
A, D	Rusu Emil. Vinificația primară. Chișinău, Contenintal Grup, 2011, p. 215-216	1, 2

A, D, C	MD 952 Y 2015.09.30	1, 2
A	MD 826 Y 2014.10.31	1
A	SU 239179 A1 1969.03.18	1
* categoriile speciale ale documentelor citate:		
A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția	
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată	
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet	
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție	
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete	
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri	
Data finalizării documentării, 2024.03.22		
Specialistă principală, COLESNIC Inesa	Document semnat digital	