



MD 2373 F2 2004.02.29

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **2373** ⁽¹³⁾ **F2**
(51) Int. Cl.⁷: A 23 L 2/78;
C 02 F 1/42;
B 01 J 49/00

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2000 0002 (22) Data depozit: 1998.03.27 (31) Nr.: 764/97; 329898 (32) Data: 1997.04.03; 1998.03.03 (33) Țara: CH; NZ (41) Data publicării cererii: 2000.09.30, BOPI nr. 9/2000	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2004.02.29, BOPI nr. 2/2004 (85) 1999.11.02 (86) PCT/IB98/00458; 1998.03.27 (87) WO 98/43500; 1998.10.08
(71) Solicitant: BUCHER-ALIMENTECH LTD, NZ (72) Inventatori: MILLER, Chris, J., NZ; LINDON, Rex, M., NZ (73) Titular: BUCHER-ALIMENTECH LTD, NZ (74) Reprezentant: BABAC Alexandr, MD	

(54) **Procedeu de reducere a concentrației de patulină în sucurile de fructe cu rășină, dispozitiv pentru realizarea procedului și procedeu de regenerare a rășinii după tratarea sucului**

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la industria alimentară, în particular la un procedeu de reducere a conținutului de patulină în sucurile de fructe cu rășină, la un dispozitiv pentru realizarea procedului și la un procedeu de regenerare a rășinii.

Procedeul de reducere a concentrației de patulină în sucurile de fructe include trecerea sucului printr-un sorbent și colectarea sucului cu o concentrație redusă de patulină, în care, conform invenției, în calitate de sorbent se folosește rășină, care conține în abundență micropori cu dimensiunea minimă sub 20 Å, iar suprafața microporilor este capabilă să rețină patulina datorită forțelor de chemosorbție.

Dispozitivul pentru realizarea procedului include cel puțin un rezervor cu un strat de sorbent,

2
dotat cu un sistem de debitare și colectare a sucului, în care, conform invenției, sorbentul reprezintă un strat de rășină, iar rezervorul este dotat suplimentar cu un sistem de debitare și colectare a reagenților pentru regenerarea *in situ* a rășinii menționate.

Procedeul de regenerare a rășinii include tratarea rășinii cu amoniac sau cu o bază volatilă care transformă patulina reținută într-un derivat care se spală ușor.

10
Rezultatul invenției constă în reducerea eficienței a conținutului de patulină în sucurile de fructe cu ajutorul rășinii poroase cu regenerarea ei ulterioară.

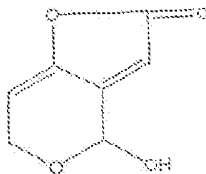
15
Revendicări: 28
Figuri: 13

MD 2373 F2 2004.02.29

Descriere:

Invenția se referă la industria alimentară, în particular la un procedeu de reducere a conținutului de patulină în sucurile de fructe cu rășină, la un dispozitiv pentru realizarea procedurii și la un procedeu de regenerare a rășinii.

- 5 Patulina 4-hidroxi-4H-furo [3,2-c]piran-2(6H)-ona (vezi formula) reprezintă o micotoxină produsă de unele specii *Aspergillus* și *Penicillium*. De obicei, ea se conține în fructele în stare de putrefacție, care se folosesc pentru obținerea sucului. *Penicillium expansum* reprezintă un mucegai, care contribuie la putrefacția merelor și a altor fructe.



- 10 Merele, care urmează a fi tratate pentru producerea sucurilor, deseori sunt cele care nu pot fi depozitate sau cele căzute pe pământ, sau cele alterate din cauza condițiilor climaterice nefavorabile, sau din cauza depozitării lor la temperaturi joase. Astfel de fructe, de obicei, sunt depozitate pentru perioade mai îndelungate în aer liber. Cantitatea de fructe cu diferite grade de putrefacție poate atinge nivele înalte și astfel de fructe inevitabil vor conține patulină.

- 15 Ministerul Agriculturii, Pisciculturii și Produselor Alimentare în raportul privind supravegherea produselor alimentare, documentul nr. 36 (1993) "Micotoxins "Third report"", menționează că *Penicillium expansum*, producătorul patulinei, reprezintă un putregai obișnuit, care se formează în timpul depozitării diferitelor tipuri de produse (de exemplu, a merelor, pișcișorilor, perelor, bananelor, ananașilor, caiselor, vișinelor, strugurilor). În acest raport se relatează că nivelul de patulină în sucurile nelimpazite de mere, de obicei, este mai înalt, comparativ cu nivelul înregistrat în sucurile limpezite (cele mai ridicate niveluri, conform datelor Ministerului, constituie 434 $\mu\text{g/kg}$ și 118 $\mu\text{g/kg}$, respectiv).

- 20 Prezența micotoxinelor în produsele alimentare este un fenomen indezirabil, deoarece ele sunt toxice pentru animale și prezintă o potențială toxicitate pentru oameni. Acțiunea toxică a patulinei, efectele ei teratogen, cancerigen și mutagen sunt cunoscute și prezintă obiectul unor cercetări permanente.

- 25 Comisia de produse alimentare, ca parte a Programului comun FAO/WHO al Națiunilor Unite de standarde pentru produsele alimentare, în cadrul Sesiunii a 28-a, consacrate patulinei, a definit cantitățile de CPMA (consum provizoriu maxim admisibil) de patulină, care constituie 0,4 $\mu\text{g/zi}$ pentru fiecare kilogram de masă corporală (0,4 $\mu\text{g/kg}$ corp/zi).

- Uneori nivelul de contaminare a sucului de mere poate fi mai înalt, deși de obicei (în special, în suc de mere cu o concentrație medie, care constituie 11,5° Brix) nivelul patulinei este sub 50 $\mu\text{g/l}$.

- 30 Se consideră că în prezent se impune necesitatea examinării recomandărilor unui nivel de patulină sub 25 $\mu\text{g/kg}$.

- 35 În unele mostre de suc de mere (preparat din cantități considerabile de fructe căzute pe pământ și/sau fructe care putrezesc) s-au determinat nivele de patulină ce depășeau 1500 $\mu\text{g/l}$. Dar, de obicei, nivelul patulinei nu depășește limita de 200 $\mu\text{g/kg}$. Cu toate acestea, asigurarea unui anumit conținut de patulină, care să nu cauzeze efecte indezirabile asupra organismului, este o sarcină de semnificație majoră.

- Sunt cunoscute diferite procedee active și pasive de menținere a nivelului de patulină sub limita menționată. Este cunoscut un procedeu, care prevede tratarea sucului ce conține patulină cu acid ascorbic [1] sau cu bioxid de sulf [2]. În primul caz concentrația de patulină se reduce cu 10%. Folosirea bioxidului de sulf în procese industriale, însă, este interzisă de legislația în vigoare.

- 40 De asemenea se relatează că nivelul de patulină se reduce în timpul depozitării sucurilor [3]. Astfel, peste două săptămâni se înregistrează o reducere a nivelului de patulină cu 10%. Reducerea treptată a nivelului de patulină în suc în timpul păstrării lui, însă, nu prezintă o soluție practică pentru asigurarea nivelului convenabil de patulină în suc.

- 45 Se mai cunoaște un procedeu de reducere a nivelului de patulină din sucuri, care prevede fermentarea alcoolică a sucului [4].

Se cunoaște de asemenea un procedeu de reducere a nivelului de patulină din suc cu diferite tipuri de substanțe cu afinitate la patulină, cum ar fi cărbunele activat, procedeu eficient pentru adsorbția patulinei din suc [5]. Doze de 1...2 g/l de cărbune activat asigură o reducere a nivelului de patulină cu 80%.

MD 2373 F2 2004.02.29

4

Cărbunele activat se poate utiliza pentru reducerea patulinei în suc la nivel industrial, dar folosirea lui este dificilă și, în plus, este un procedeu costisitor. Cărbunele activat nu poate fi regenerat și folosit repetat. De asemenea, el se include în deșeuri, fapt ce creează probleme pentru mediul ambiant.

5 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este reducerea eficientă a concentrației de patulină în sucurile de fructe.

Este cunoscut un dispozitiv, care conține în calitate de element de filtrare coloane de cărbune activat, care adsorb patulina [5].

Cercetările experimentale au dovedit că acesta este un dispozitiv acceptabil și în cazul utilizării unor sorbenți potriviți apare posibilitatea reducerii concentrației de patulină din suc la scară industrială.

10 Regenerarea sorbenților potriviți, folosiți în procesul de tratare a sucurilor, se produce de obicei cu soluții apoase de baze sau cu solvenți organici.

În condiții de laborator o parte de patulină se elimină din cărbunele utilizat prin introducerea ultimului pentru 24 ore în acetat de etil [5].

15 Regenerarea standard a sorbentului cu soluții de bază în cazul patulinei nu este acceptabilă, deoarece hidroxidul de sodiu este practic ineficient în cadrul transformării chimice a patulinei reținute în micropori într-un derivat al patulinei care poate fi eliminat mai ușor. Solvenții organici nu sunt utilizați, fiind foarte costisitori și necesitând garanția eliminării lor complete din rășină înainte de contactul sucului cu rășina.

Dezavantajele cărbunelui activat, folosit ca sorbent, constau în imposibilitatea reciclării lui și posibilitatea includerii în deșeuri, adică a contaminării în acest mod a mediului ambiant.

20 Problema pe care o rezolvă prezenta invenție este asigurarea unor procedee industriale viabile și a dispozitivelor pentru reducerea concentrației de patulină în sucurile de fructe.

Procedeul de reducere a concentrației de patulină în suc de fructe, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că include următoarele etape:

25 - trecerea sucului printr-un sorbent și
- colectarea sucului cu o concentrație redusă de patulină, în calitate de sorbent se folosește o rășină, care conține în abundență micropori cu dimensiunea minimă sub 20 Å, iar suprafața microporilor este capabilă să rețină patulina datorită forțelor de chemosorbție.

30 Adsorbția patulinei pe suprafața microporilor rășinii depinde de mulțimea matricelor de suprafață și orientarea grupelor polare în molecula patulinei. Forțele de chemosorbție sunt asemenea forțelor Van der Waals și London de interacțiune de dispersie. Energia chemosorbției este foarte redusă și moleculele de patulină sunt supuse difuziei laterale și modificărilor conformaționale pe suprafețele înconjurătoare.

35 Această rășină are proprietăți de bază slabă și conține doar micropori. Dimensiunile unor mulțimi de micropori permit recepționarea patulinei chiar și în cazul în care dimensiunea minimă a microporilor este insuficientă pentru ca soluția alcalină să transforme patulina conținută în micropori într-un derivat care se elimină mai ușor din micropori.

Mărimea minimă a mulțimii de micropori ai rășinii este sub 15 Å, de preferință de la 5 la 20 Å.

Aria suprafeței interne a rășinii constituie 900...1500 m²/g (BET), de preferință 1000...1500 m²/g (BET), având simultan valori reduse ale intruziunii mercurului: (d₅₀, Å) sub 100.

40 Rășina se utilizează în formă de globule, granule sau fibre depuse într-un strat, dimensiunea particulelor sau secțiunea transversală a globulelor, granulelor sau fibrelor constituie 300...1600 μm, rășina fiind un copolimer reticular de stiren-divinil-benzen.

Rășina este hiperreticulată prin legături transversale fiind în stare de gonflare.

45 În procedeul, conform prezentei invenții, se utilizează rășină regenerată după folosirea anterioară în procedeul de reducere a concentrației de patulină.

Regenerarea menționată include transformarea patulinei, reținute de rășină, într-un derivat care se elimină mai ușor din rășină cu amoniac sau cu o bază volatilă. Amoniacul gazos se generează.

Regenerarea, după spălarea derivaților patulinei, include debitarea ulterioară a acidului pe rășină.

50 Volumul de suc debitat pe rășină constituie 20 sau mai multe volume de straturi de rășină, totodată numărul de volume ale straturilor de rășină este proporțional concentrației reale sau convenționale a sucului și suc este debitat pe rășină cu o viteză de 4...10 volume ale stratului de rășină/oră.

Într-un alt aspect, rășina are proprietăți de amină terțiară, care în timpul debitării sucului pe rășină se află în formă acidă, ceea ce împiedică reducerea cantității de acid în suc în timpul debitării sucului pe rășină; grosimea stratului de rășină constituie 0,5...2,0 m.

55 Dispozitivul pentru realizarea procedeului, conform prezentei invenții, include cel puțin un rezervor cu un strat de sorbent, dotat cu un sistem de debitare și colectare a sucului, în care, conform invenției, sorbentul reprezintă un strat de rășină, iar rezervorul este dotat suplimentar cu un sistem de debitare și colectare a reagenților pentru regenerarea *in situ* a rășinii menționate.

MD 2373 F2 2004.02.29

5

Procedeul de regenerare a rășinii utilizate în procedeul menționat mai sus include tratarea rășinii într-un mediu lichid cu pH de circa 10 cu amoniac gazos sau cu o bază volatilă, suficiente pentru a transforma patulina reținută în micropori într-un derivat sau derivați, care se spală ușor din micropori. Amoniacul gazos utilizat se generează, iar pe rășină după spălare se debitează acid, pH-ul mediului lichid se ajustează cu hidroxid de potasiu, hidroxid de sodiu sau cu ambii. În calitate de acid se folosește acid fosforic, acid citric sau ambii.

Termenii: micropori, mezopori și macropori, utilizați în descrierea prezentei invenții, se referă la dimensiunile porilor, conform IUPAC și au semnificațiile următoare:

“micropori” - pori cu m.m.p. (mărimea minimă a porilor) sub 20 Å;

“mezopori” - pori cu m.m.p. de la 20 Å la 500 Å;

“macropori” - pori cu m.m.p. depășind 500 Å.

Abrevierea “VS” sau “vs” se referă la volumul stratului (adică la un volum egal cu volumul stratului de rășină, conținut în camera tehnologică).

Termenul “suc”, folosit în descrierea prezentei invenții, se referă la sucurile care au fost tratate preliminar (de exemplu, sucuri concentrate, ultrafiltrate etc.) și/sau la amestecurile de sucuri sau la sucurile diluate.

Termenii: globule sau granule sau fibre, folosiți în descrierea prezentei invenții, nu exclud ca alternativă și folosirea lor mixtă.

Rezultatul constă în reducerea eficiență a conținutului de patulină în sucurile de fructe cu o rășină, în calitate de sorbent, conținând o mulțime de micropori și cu regenerarea ei ulterioară.

Acest rezultat se obține grație reținerii patulinei cu ajutorul unei rășini cu o mulțime de micropori, precum și datorită faptului că în timpul regenerării rășinii se produce transformarea patulinei, reținute de rășină, într-un derivat care se elimină mai ușor din micropori.

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-13, care reprezintă:

- fig. 1, bloc-schema procesului tehnologic de producere a sucului de mere, în care, de preferință după etapa de ultrafiltrare sau după filtrarea printr-un alt mod oarecare, reducerea concentrației de patulină precede procesul de concentrare a sucului;

- fig. 2, schema dispozitivului, conform prezentei invenții;

- fig. 3, secțiunea longitudinală a unui filtru tipic, amplasat sub stratul de rășină (de exemplu, a filtrului prezentat în fig. 2, poziția 28);

- fig. 4, distribuitor de intrare pentru suc și regenerat (prezentat în fig. 2, poziția 26);

- fig. 5, imaginea fotografică (mărire 2500x) a rășinii, de preferință Alimentech P570, pe care este prezentată suprafața unei globule;

- fig. 6, imaginea fotografică a rășinii, similară celei prezentate în fig. 5, pe care este prezentată suprafața unei globule cu mărire de 10000 ori;

- fig. 7, imaginea fotografică, similară celei prezentate în fig. 5, pe care este prezentat sorbentul, acesta fiind un copolimer hiperreticulat de stiren-divinil-benzen cu un conținut mare de mezopori și macropori (imaginea fotografică este prezentată cu mărire de 2500x);

- fig. 8, suprafața aceleiași globule, prezentate în fig. 7, însă cu mărire de 10000x, fiind evident conținutul mare de mezopori și macropori dintr-un sorbent de copolimer hiperreticulat de stiren-divinil-benzen;

- fig. 9, diagrama complexă a rezultatelor experiențelor, în care s-a folosit concentrat parțial de suc de mere (25° Brix) (MOSTRA A) și un mediu potrivit de rășină sintetică-sorbent, conform prezentei invenții, Alimentech P570, în scopul demonstrării originii regenerative a mediului (de exemplu, prin prezentarea rezultatelor experiențelor pentru ciclurile de tratare 23, 26 și 27 – fiecare ciclu constând dintr-o debitare a mediului în suc pentru reducerea concentrației de patulină și o regenerare ulterioară). Pe diagramă sunt prezentate (i) concentrația de patulină (μg/l) în funcție de volumul sucului de mere tratat (VS), (ii) absorbția cu rășini polifenolice la 325 nm în funcție de volumul sucului de mere tratat (VS) și (iii) concentrația sucului ° Brix în funcție de volumul sucului de mere tratat (VS);

- fig. 10, diagrama similară celei din fig. 9 cu folosirea unui concentrat parțial de suc de mere (25° Brix) (MOSTRA A), însă cu un alt mediu - Alimentech P700 (pentru comparare cu mediul Alimentech P570, imaginea din fig. 9 în ciclurile 9, 12 și 13), pe care atenuarea mai evidentă a culorii sucului se datorează absorbției mai pronunțate a sucului cu rășini polifenolice la 325 nm;

- fig. 11, pentru o altă sursă de concentrat parțial de suc de mere (25° Brix) (MOSTRA B) (s-a folosit iarăși mediul Alimentech P570, fig. 9) și pentru ciclul de tratare 28: (i) pH-ul în funcție de volumul sucului de mere tratat, (ii) conductivitatea în funcție de volumul sucului de mere tratat, (iii) acidul titrat în funcție de volumul sucului de mere tratat, (iv) absorbția cu rășinile polifenolice și sorbenți în funcție de volumul

MD 2373 F2 2004.02.29

6

sucului de mere tratat (VS) și (v) ° Brix și concentrația de patulină în funcție de volumul sucului de mere tratat (VS);

- 5 - fig. 12, diagrama similară celei prezentate în fig. 11 (aceeași MOSTRĂ B), însă pentru care s-a folosit mediul Alimentech P700 și un ciclu de tratare mai precoce (ciclul 14), și
- fig. 13, bloc-schema procesului tehnologic de regenerare a rășinii.

10 Prin procedeele, conform prezentei invenții, într-o variantă preferabilă se poate reduce conținutul de patulină în suc de fructe și în concentratele obținute din suc de fructe la scară industrială în industria alimentară, acolo unde se folosește utilaj și procedee tehnologice cu polimeri-sorbenti și rășini schimbătoare de ioni.

15 Prezenta invenție într-o variantă preferată asigură un procedeu avantajos din punct de vedere economic de reducere a concentrației de patulină, de obicei de circa 90%, în suc de fructe limpezit, cu ajutorul unor rășini sintetice în calitate de sorbenți cu caracteristici distincte. Rășina sintetică sorbent, care se conține într-un sistem proiectat și construit în mod adecvat, poate fi reciclată în mod repetat între procesul de adsorbție a patulinei și procesul unic de regenerare a rășinii.

Cu toate că aplicarea principală este pentru reducerea concentrației de patulină în suc de mere, totuși prin procedeele, conform prezentei invenții, este posibilă reducerea concentrației de patulină și în alte suc de fructe (de exemplu, de piersici, pere, banane, ananasi, caise, vișine, struguri etc.).

20 De asemenea este important și acel fapt că rășina sintetică ca sorbent practic nu reduce culoarea sucului tratat. Acest moment este de o importanță majoră, deoarece schimbarea culorii sucului deseori este indezirabilă. Însă în cazul în care este dorită o schimbare a culorii sucului, ea poate fi obținută prin introducerea unui sorbent adecvat în camera tehnologică ca supliment la rășina care reduce concentrația de patulină.

Pe diagramele 2, 3 și 4 este prezentat dispozitivul cu referire la pozițiile următoare:

25 (A) fig. 2

1. Orificiul de intrare pentru suc limpezit.
2. Orificiul de intrare pentru bază (hidroxid de sodiu sau potasiu concentrat), care ulterior se diluează cu apă până la 1% și 2% mas.
3. Orificiul de intrare pentru amoniac (soluție de amoniac comercializată, diluată cu apă până la 0,5% mas.).
4. Orificiul de intrare pentru acid citric diluat sau orificiul de intrare pentru acid fosforic.
5. Orificiul de intrare pentru apă brută (apă potabilă).
6. Orificiul de intrare pentru apă cu duritate redusă (apa, care nu conține săruri, astfel sunt excluse sedimentele solide în timpul diluării hidroxidului de sodiu).
7. Clapeta de închidere pentru apă brută.
8. Clapeta de închidere pentru apă cu duritate redusă.
9. Pompa pentru debitarea suc de fructe.
10. Pompa pentru injectarea bazei.
11. Pompa pentru injectarea amoniacului.
12. Pompa pentru injectarea acidului.
13. Pompa pentru apă.
14. Supapă de reglare pentru fluxul de suc de fructe.
15. Debitmetru/emițător pentru suc de fructe.
16. Clapetă de închidere de izolare pentru suc de fructe.
17. Clapetă de injecție/de închidere pentru bază.
18. Clapetă de injecție/de închidere pentru amoniac.
19. Clapetă de injecție/de închidere pentru acid.
20. Debitmetru/emițător pentru apă.
21. Clapetă de injecție/de închidere pentru regenerat.
22. Clapetă de închidere pentru apă cu care se diluează regeneratul.
23. Supapă de reglare și clapetă de închidere pentru fluxul ascendent de apă.
24. Clapetă de finalizare a tratării/spălării sucului.
25. Camera depozitării rășinii-sorbent/camera tehnologică.
26. Distribuitor de intrare a camerei tehnologice.
27. Strat de rășină-sorbent.
28. Filtre/distribuitor, amplasate sub stratul de rășină. Colectoare pentru suc de fructe și regenerat.
29. Supapă de evacuare pentru fluxul ascendent.
30. Dispozitiv de măsurare a conductivității/emițător.
31. Supapă de evacuare pentru suc tratat.

MD 2373 F2 2004.02.29

7

- 32. Supapă de evacuare spre locul de scurgere pentru regenerat și deșeurile după spălare.
- 33. Ieșirea pentru regenerat spre clapeta rezervorului pentru deșeur.
- 34. Rezervor pentru deșeur.
- 5 35. Ieșirea pentru suc tratat.
- 36. Ieșirea spre rezervorul pentru deșeur.
- 37. Ieșirea în atmosferă.
- 38. Malaxor.
- 39. Pompa pentru evacuarea deșeurilor.
- 40. Supapa de evacuare pentru deșeur.
- 10 41. Ieșirea spre locul de scurgere/evacuare a deșeurilor.
(B) fig. 3 – filtrul amplasat sub stratul de rășină pentru localizarea ei în camera tehnologică pentru realizarea procesului (filtre de acest tip se amplasează în partea inferioară a camerei pentru asigurarea localizării rășinii, distribuirea și colectarea sucului tratat și a regenerațiilor).
- 42. Capac din oțel inoxidabil.
- 15 43. Sârmă în formă de pană, înfășurată elicoidal și sudată cu sârmele longitudinale de racordare.
- 44. "Dimensiunea celulei" filtrului 200...300 μm.
- 45. Capacul de jos.
- 46. Tubul cu filet pentru instalarea în magistrală comună.
- 20 47. Sârmă longitudinală de racordare.
(C) fig. 4 - elemente ale distribuitorilor de intrare pentru suc de fructe și regenerat amplasate în camera tehnologică (distribuitorii sunt amplasate pentru distribuirea sucului și regeneratului deasupra stratului de rășină-sorbent).
- 48. Conductă de intrare.
- 49. Discul superior al distribuitorului.
- 25 50. Bară de distanțare.
- 51. Discul inferior al distribuitorului.

Polimerul sorbent

- În scopul determinării celor mai eficienți sorbenți pentru reducerea concentrației de patulină s-au realizat testări cu suc de mere cu un conținut de circa 200 μg/l de patulină. Astfel de testări s-au realizat prin metoda de contactare a 150 ml de suc de mere cu 10 ml de rășină testată la temperatura mediului înconjurător timp de 3 ore. În timpul contactării balonul cu rășina testată și suc de mere era agitat cu un malaxor de laborator. La sfârșitul perioadei de contactare suc testat se analiza în ceea ce privește nivelul concentrației de patulină printr-o metodă uzuală.
- 35 S-a relevat că patulina este adsorbită de rășinile cu un conținut relativ sporit de mezopori și macropori, însă abilitatea acestora de a reține patulina este redusă, probabil, din acea cauză, că alte substanțe chimice hidrofobe, grație dimensiunilor lor, nu sunt excluse în procesul adsorbției și se adsorb preferențial substituind patulina. De aceea abilitatea maximă de adsorbție și de reducere a patulinei a acestor rășini este limitată.
- 40 Sorbenți mai eficienți s-au dovedit a fi acei cu o arie a suprafeței interne mai mare și care se caracterizau printr-un conținut relativ înalt de micropori.
- Cele mai preferate rășini s-au dovedit a fi rășinile care conțineau o mulțime de micropori și, respectiv, o cantitate foarte mică de mezopori și macropori.
- Astfel, potrivite s-au dovedit a fi rășinile Alimentech P570 și P700, produse de inventator. Rășina Alimentech P700 are o intruziune a mercurului mai ridicată, comparativ cu rășina Alimentech P570, având și un efect mai pronunțat asupra culorii sucului de mere. Alte rășini, care vor fi menționate în continuare, sunt produse de compania Purolite International Limited.
- 45 Toate aceste rășini pot fi preparate prin metoda Davankov-Tsyruva.
- Posibil, că ele pot fi caracterizate mai detaliat conform metodelor lor de sintetizare, adică prin aceea că hiperreticularea prin legături transversale se produce atunci, când polimerul se află în stare de gonflare.
- 50 În tabelul 2 sunt prezentate unele caracteristici relevante ale unor rășini de acest fel, produse de Purolite International Ltd sau de firma inventatorului.

MD 2373 F2 2004.02.29

Tabelul 2

Caracteristicile	Purolite MN-100	Purolite MN-200	Alimentech P570	Alimentech P700	Purolite MN-400	Purolite MN-500	Purolite MN-150
Aria suprafeței m ² /g (BET)	900...1100	900...1100	1000...1500	900...1100	900...1100	900...1100	900...1200
d ₅₀ , Å (întruziunea Hg)	850...950	850...950	< 100	850...950	850...950	850...950	300...400
Volumul unui por ml/g (uscăt)	1...1,1	1...1,1	micropori 0,5 mezopori < 0,1 macropori > 0,1	1...1,1	1...1,1	1...1,1	0,6...0,8
Funcționalitatea	WBA	-	WBA	WBA	SBA	SAC	WBA
Capacitatea volumului ech./l	0,1...0,2	-	0,2...0,4	0,2...0,4	0,2...0,4	0,8...1,0	0,1...0,3
Umiditatea, %	58...61	-	42	58...61	58...61	53...56	52...55
Abilitatea bazei tari	10...20	-	10...20	10...20	> 95	-	10...20
Extensiune, % (forme ionice)	< 5	-	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

Pentru a obține o informație mai completă au fost selectate rășini din trei clase de porozitate: (i) Alimentech P570, (ii) Purolite MN-150, (iii) grupa Purolite MN-100, MN-200, MN-400, MN-500 și Alimentech P700. Este necesar de subliniat că BET și măsurarea dimensiunii porilor prin metoda cu întruziunea mercurului au fost efectuate pentru materialele uscate, deci valorile înregistrate sunt reale și reproductibile.

Proprietățile funcționale selectate sunt tradiționale în tehnologiile cu schimb ionic:

1. SBA – anionul bazei tari, amoniu cuaternar.
2. WBA – anionul bazei slabe, amina terțiară.
3. SAC – cationul acidului tare, acid sulfonic.

Două din cele mai potrivite rășini, care produc o adsorbție și, respectiv, o reducere eficientă a concentrației de patulină în suc de mere, s-au dovedit a fi Alimentech P570 și Alimentech P700, produse de firma inventatorului.

Ambele rășini reprezintă copolimeri de stiren-divinil-benzen hiperreticulați prin legături transversale prin metoda Davankov – Tsyruva.

Alimentech P570 este un copolimer reticulat polistiren având un grad de hiperreticulare prin legături transversale foarte înalt, hiperreticularea se produce în stare de gonflare (diametrul porilor fiind foarte mic (< 100 d₅₀, Å)). Această rășină se caracterizează prin prezența unui număr foarte redus de mezopori și macropori și un număr mare de micropori (mărimea minimă a porilor < 20 Å).

Aceste rășini potrivite ca sorbenți au fost transferate în coloane de laborator cu dimensiuni mai mici, comparativ cu dimensiunile reale ale unei camere tehnologice. Testarea procedului cu două tipuri de rășini relevă că patulina poate fi eliminată din soluția de suc de mere într-un ciclu foarte economic după durata sa, cu cel puțin 30 volume de straturi de rășină.

De o importanță deosebită este acel fapt că rășina Alimentech P570, în general, nu conține mezopori și macropori.

Comparând fig. 5 și fig. 6 cu fig. 7 și fig. 8 se poate constata că absența porilor cu dimensiuni mari înseamnă că substanțele din suc care determină culoarea lui nu sunt adsorbite. Astfel, culoarea sucului în timpul contactului cu rășina-sorbent nu se modifică. Rezultatele testărilor atestă că atenuarea culorii nu depășește 1,5% (măsurările s-au efectuat la 420 nm). Atenuarea culorii uneori este o solicitare, însă mai frecvent reducerea culorii este indezirabilă.

Un alt avantaj al polimerilor sorbenți sintetici menționați este structura lor microporoasă. Moleculele, care de obicei substituie patulina, din cauza dimensiunilor lor mari sunt excluse din procesul de adsorbție. Stirenele standard – DVB, polieterul și rășinile acrilice pot demonstra abilități de adsorbție a patulinei, însă porozitatea lor este mai puțin “densă” și de aceea au abilități limitate (fig.7 și fig. 9).

Cu toate acestea, pot fi folosite și rășini de alte tipuri, care au caracteristici specificate într-un alt mod.

Umectarea polimerilor sintetici nefuncționalizați cu o mulțime de micropori uneori este dificilă - aminarea lor cu o amină terțiară (sau într-un alt mod oarecare, care asigură funcționalitatea bazei slabe) asigură umectarea microporilor, ceea ce permite trecerea soluțiilor apoase prin ei.

Pentru asigurarea funcționalității potrivite de bază slabă Alimentech P570 se aminează cu o amină terțiară. Funcționalitatea bazei slabe contribuie la umectarea rășinii.

Regenerarea:

Regenerarea standard a sorbentului cu o soluție apoasă de hidroxid al unui metal alcalin nu este potrivită în ceea ce privește desorbția patulinei, deoarece hidratarea cu ionul de hidroxil este imposibilă din cauza mărimii lui. Solvenții organici nu sunt practicați fiind foarte costisitori, folosirea lor prezintă dificultăți, în plus este necesară asigurarea eliminării lor complete din rășină până la contactarea rășinii cu suc de fructe.

Patulina se desoarbe din rășină în condițiile unui pH înalt. Astfel, a fost necesară folosirea unei baze, care ar putea să migreze în microporii rășinii. Testările s-au realizat cu hidroxid de amoniu în calitate de bază volatilă. Rezultatele testărilor s-au dovedit a fi reușite și unice.

Se consideră că folosirea amoniului gazos, obținut *in situ* prin amestecarea soluției de amoniac cu hidroxid de sodiu sau cu hidroxid de potasiu diluat, până la introducerea în camera tehnologică cu rășină și asigurarea posibilității difuziei ulterioare a amoniului în microporii rășinii, reprezintă un procedeu nou de regenerare. Avantajele acestui procedeu de regenerare sunt confirmate de datele prezentate în continuare. Însă, în general, poate fi folosită oricare altă bază volatilă care reduce concentrația de patulină.

MD 2373 F2 2004.02.29

9

Aplicație practică:

Procedeul pentru reducerea concentrației de patulină în sucurile de fructe limpezite poate fi ajustat pentru asigurarea unui proces industrial.

O uzină practică poate fi proiectată prin metode tehnice tradiționale, folosite în cazul unor polimeri schimbători de ioni și al altor polimeri sorbenți potriviți în industria alimentară și de producere a apei potabile. Utilajul poate fi construit din oțel inoxidabil într-un așa mod, încât tratarea să fie asigurată la orice viteză practică a fluxului. În general, viteza fluxului poate fi de 2000...30000 litri pe oră.

Se folosește atât suc de o concentrație medie proaspăt preparat, cât și suc preparat din concentrate.

Alimentech P570 (mediul potrivit) se conține în camera tehnologică cu dimensiuni potrivite și este reținut în ea cu un sistem de filtre, amplasate în partea inferioară a camerei tehnologice.

Cu un sistem de conducte și supape, tuburi și rezervoare, atât în cadrul ciclului de tratare a sucului, cât și al ciclului de regenerare se realizează contactul rășinii aflate în camera tehnologică cu suc și, respectiv, cu diferiți regenerați.

- O singură cameră tehnologică asigură funcționare periodică, totodată procesul de reducere a concentrației de patulină în sucuri alterează cu procesul de regenerare a rășinii.
- Procesarea continuă se realizează grație folosirii camerelor tehnologice cu dimensiuni egale. Într-o cameră se realizează procesul de tratare a sucului, iar în următoarea - procesul de regenerare a rășinii. Dimensiunile camerelor tehnologice trebuie să permită menținerea în ele a unor cantități suficiente de rășină, astfel ca intervalul de timp necesar pentru tratarea sucului să depășească intervalul de timp necesar regenerării.

Dispozitivul pentru o tratare continuă poate fi instalat ca parte a dispozitivului pentru producerea sucului astfel încât să se poată realiza trecerea prin stratul de rășină-sorbent fie a cantității totale de suc, fie parțial.

Tratarea (se referă la fig. 1 - 4 și fig. 13):

Procedeul se realizează în câteva etape într-o ordine predeterminată.

Pentru efectuarea unui ciclu complet: de la începutul ciclului până în acel moment, când ciclul poate fi iarăși inițiat, sunt necesare următoarele etape:

Etapa		Descrierea
1. Tratarea sucului, început:		Apa din ciclul precedent (ultima etapă - regenerarea) se substituie cu suc, care se introduce în camera tehnologică cu o pompă din sursa de debitare a sucului. Apa înlocuită se evacuează spre scurgere și poate fi reciclată în sistemul de folosire repetată a apei. Viteza fluxului de suc constituie 5...10 volume de strat pe oră. Finalizarea etapei poate fi determinată fie prin volumul de suc debitat, fie prin controlul prezenței sucului la ieșirea din cameră cu un aparat potrivit pentru acest scop (conductivitatea, indicele de refracție, masa fluxului, etc.).
Descrierea fluxului:		Sucul se debitează în orificiul de intrare pentru suc limpezit (1). Fluxul de suc se reglează cu supapa de reglare a fluxului (14). Sucul se debitează în camera tehnologică prin clapeta (16), se distribuie pe stratul de rășină adsorbantă prin distribuitorul de intrare a sucului (26). Apa înlocuită din stratul de rășină este colectată în sistemul filtru/distribuitor (28), amplasat sub stratul de rășină și este condusă spre ieșirea (41) prin supapa de evacuare pentru suc regenerat și deșeurile după spălare (32).
Condiția pentru trecerea la etapa următoare:		Volumul, conductivitatea, Brix
2. Tratarea sucului:		Cunoscută de asemenea ca ciclul de evacuare. Sucul se trece prin rășină în flux descendent cu o viteză a curentului de 5...10 volume de strat pe oră. În cadrul acestui ciclu patulina se adsoarbe în porii rășinii. Această etapă continuă până la epuizarea capacității de adsorbție a rășinii. Acest moment se determină prin conținutul rezidual de patulină în suc și retrospectiv se aplică și în ciclurile ulterioare de tratare a sucului. În cazul în care se constată prezența unui volum de suc predeterminat, care se măsoară cu un dispozitiv de măsurat potrivit în aceste scopuri, se inițiază etapa următoare.
Descrierea fluxului:		Sucul se conduce în orificiul de intrare pentru suc limpezit (1). Fluxul de suc se reglează cu supapa de reglare a fluxului (14). Sucul se debitează în camera tehnologică prin clapeta (16), se distribuie pe stratul de rășină-sorbent prin distribuitorul de intrare pentru suc (26). După trecerea prin stratul de sorbent suc tratat se colectează în sistemul filtru/distribuitor (28), amplasat sub stratul de rășină și se evacuează prin supapa de evacuare pentru suc tratat (31) spre ieșirea pentru suc tratat (35).
Condiția pentru trecerea la etapa următoare:		Volumul (care se măsoară cu debitmetrul (15))
3. Tratarea sucului, finalizare:		După finalizarea etapei de evacuare a sucului, suc se înlocuiește cu apă cu o viteză de 5...10 volume de strat (v.s.) pe oră pentru asigurarea unei cantități maxime de suc în rezervorul pentru colectarea produsului. Finalizarea ciclului de tratare a sucului se determină fie prin volumul de apă debitată, fie prin constatarea unei concentrații reduse de suc la ieșirea din cameră, care se măsoară cu un dispozitiv de măsurat potrivit (conductivitatea, indicele de refracție, consumul masic de lichid, etc.).

MD 2373 F2 2004.02.29

10

Descrierea fluxului:	Apa cu o duritate redusă se debitează prin orificiul de intrare pentru apa brută (5) și clapeta de închidere (7) și cu pompa (13), se pompează prin clapeta (24) în partea superioară a camerei tehnologice, unde este amplasată rășina. Sucul, conținut în cameră, este înlocuit de curentul descendent de apă, care trece prin stratul de rășină, se colectează în sistemul filtru/distribuitor (28), amplasat sub stratul de rășină și se evacuează prin supapa de evacuare (31) spre supapa de evacuare pentru suc tratat (35).
4. Regenerarea, fluxul invers:	Apa se trece în flux ascendent prin stratul de rășină cu o viteză de circa 6 metri/oră. Stratul de rășină se dilată și se fluidizează pentru eliminarea oricăror particule solide insolubile filtrate pe strat sau pătrunse în strat, ceea ce se poate produce în cadrul etapei precedente de tratare.
Descrierea fluxului:	Apa cu o duritate redusă se debitează prin orificiul de intrare (6) și clapeta de închidere (8) și cu pompa (13) se pompează în partea inferioară a camerei tehnologice care conține rășină cu o viteză a fluxului preselectată prin supapa de reglare a fluxului de apă ascendent (23). Fluxul de apă invers se distribuie în flux ascendent în camera cu conținut de rășină. Apa se elimină din cameră spre scurgere prin supapa de evacuare pentru fluxul invers (29).
Condiția pentru trecerea la etapa următoare:	Timpul: 10 - 20 minute.
5. Regenerarea, decantarea rășinii:	Trecerea fluxului prin strat se finalizează, ceea ce face posibilă decantarea rășinii și restabilirea parametrilor ei.
Descrierea fluxului:	Toate intrările și ieșirile camerei tehnologice, în care este amplasată rășina, sunt închise și astfel intrarea sau ieșirea fluxului din cameră este imposibilă.
Condiția pentru trecerea la etapa următoare:	Timpul : circa 5 minute.
6. Regenerarea, injectarea bazei:	Stratul de rășină se aduce în contact cu soluția de bază, care se debitează în flux ascendent (sau descendent). Rezultate acceptabile se înregistrează în cazul în care se folosesc 2 v.s. de soluție hidroxid de sodiu sau de hidroxid de potasiu cu o concentrație de 2% mas., fiind trecute prin stratul de rășină în flux descendent cu o viteză de circa 4 v.s. pe oră. Soluția de bază mărește pH-ul rășinii până la un nivel ce depășește pH 10, regenerează porțiunile schimbătoare de ioni și transformă grupele de amină terțiară într-o formă de bază liberă.
Descrierea fluxului:	Apa moale din orificiul de intrare (6) și clapeta de închidere (8) se pompează cu pompa (13) prin clapeta de control al fluxului (22) și clapeta de închidere pentru regenerat (21) în camera tehologică, care conține rășină (25) și se distribuie pe stratul de rășină prin distribuitoarele de intrare a regeneratului (26). Hidroxidul de sodiu sau de potasiu concentrat din orificiul de intrare (2) se injectează cu pompa (10) prin clapeta de injecție (17) și instantaneu se diluează până la 2% mas. După trecerea în flux descendent prin camera tehologică, în care este plasată rășina, soluția utilizată se colectează în sistemul filtru/distribuitor (28), aflat sub stratul de rășină, și se evacuează prin ieșirea (33) pentru spălarea regeneratului spre locul de evacuare a deșeurilor (41).
Condiția pentru trecerea la etapa următoare:	Timpul: 30 minute.

MD 2373 F2 2004.02.29

11

7. Regenerarea, injectarea bazei + amoniacului	Stratul de rășină contactează cu fluxul descendent sau ascendent de soluție de hidroxid de sodiu și hidroxid de amoniu. Soluția într-un volum de 1 v.s. care conține 1% mas. de hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu și 0,5% mas. de hidroxid de amoniu este trecută prin stratul de rășină în flux cu o viteză de circa 4 v.s. pe oră.
Descrierea fluxului:	Apă moale din orificiul de intrare (6) și clapeta de închidere (8) se pompează cu pompa (13) prin clapeta de reglare a fluxului (22) și clapeta de închidere pentru regenerat (21) în camera tehnologică care conține rășina (25) și se distribuie pe stratul de rășină prin distribuitoarele de intrare a regeneratului (26). Hidroxidul de sodiu sau de potasiu concentrat din orificiul de intrare (2) se injectează cu pompa (10) prin clapeta de injecție (17) și în cadrul injectării se diluează până la 1% mas. Soluția de hidroxid de amoniu din orificiul de intrare (3) se pompează cu pompa (11) prin clapeta de injecție (18) și în cadrul injectării se diluează până la 0,5% mas. După trecerea în flux descendent prin camera tehnologică, soluția utilizată se colectează în sistemul filtru/distribuitor (28) amplasat sub stratul de rășină și se evacuează prin ieșirea (33) pentru spălarea regeneratului în rezervorul pentru deșeuri (34).
Condiția pentru trecerea la etapa următoare:	Timpul: 15 minute.
8. Regenerarea, difuzia bazei + amoniacului	După finalizarea etapei de injecție a soluției apoase de bază + amoniac se stopează trecerea fluxului prin cameră pentru circa 30 minute pentru realizarea difuziei amoniacului gazos în rășină și difuziei patulinei din rășină.
Descrierea fluxului:	Toate intrările și ieșirile camerei tehnologice, în care este amplasată rășina, sunt închise și, astfel, fluxul nu intră în cameră și nu iese din ea.
Condiția pentru trecerea la etapa următoare:	Timpul: circa 30 minute.
9. Regenerarea, înlocuirea bazei + amoniacului	1 v.s. de apă de substituție se trece în flux descendent prin stratul de rășină cu o viteză prestabilită ce constituie circa 4 v.s. pe oră pentru înlocuirea soluției de bază + amoniac. Soluția înlocuită se conduce spre rezervorul pentru deșeuri (Vezi: "tratarea deșeurilor").
Descrierea fluxului:	Apă moale din orificiul de intrare (6) și clapeta de închidere (8) se pompează cu pompa (13) prin clapeta de reglare a fluxului (22) și clapeta de închidere pentru regenerat (21) în camera tehnologică care conține rășina (25) și se distribuie pe stratul de rășină prin distribuitoarele de intrare a regeneratului (26). După trecerea în flux descendent prin camera tehnologică, soluția utilizată se colectează în sistemul filtru/distribuitor (28) și se evacuează prin ieșirea (33) în rezervorul pentru deșeuri (34).
Condiția pentru trecerea la etapa următoare:	Timpul: 15 minute.
10. Regenerarea, prima spălare rapidă:	Stratul de rășină se spală începând din partea superioară a camerei cu 1 v.s. de apă cu o viteză de circa 12 v.s. pe oră pentru spălarea din rășină a cantității maxime de soluție de bază + amoniac. Apele de lavaj din această etapă se conduc în rezervorul pentru deșeuri.
Descrierea fluxului:	Apă brută din orificiul de intrare (6) și clapeta de închidere (8) se pompează cu pompa (13) prin clapeta de intrare pentru spălare (24) în camera tehnologică care conține rășină (25). După trecerea în flux descendent prin camera tehnologică, soluția de lavaj se colectează în sistemul filtru/distribuitor (28) amplasat sub stratul de rășină și se evacuează prin ieșirea (33) în rezervorul pentru deșeuri (34).
Condiția pentru trecerea la etapa următoare:	Timpul: 5 minute.
11. Regenerarea, spălarea cu acid:	Pentru evitarea eliminării acidului de fructe în cadrul ciclului ulterior este necesară transformarea pe rășină a grupelor funcționale din formă de bază libere în formă acidă. Pentru realizarea acestei transformări se poate folosi acidul citric sau fosforic. Deșeurii din această etapă se evacuează în rezervorul pentru deșeuri. Pentru neutralizarea și acidularea amoniacului în rezervorul pentru deșeuri, precum și pentru ca amoniacul să nu se elimine în stare gazoasă din deșeuri în timpul conducerii lui spre ieșirea pentru deșeuri, se folosește adițional un acid. Pentru asigurarea neutralizării deșeurilor se folosesc de obicei 2 v.s. de soluție de acid

MD 2373 F2 2004.02.29

12

citric în concentrație de 2% mas. Viteza fluxului soluției de acid folosite poate fi egală cu viteza maximă de spălare până la 12 volume de straturi pe oră.

Descrierea fluxului:

Acidul din orificiul de intrare (4) cu pompa (12) se injectează prin clapeta de injecție (19) și clapeta de închidere pentru regenerat (21) în camera tehnologică (25), se distribuie pe stratul de rășină prin distribuitorii de intrare a regeneratului (26). După trecerea în flux descendent prin camera tehnologică, soluția parțial epuizată se colectează în sistemul filtru/distribuitor (28) amplasat sub stratul de rășină și se evacuează prin ieșirea (33) în rezervorul pentru deșeuri (34).

Condiția pentru trecerea la etapa următoare:

Timpul: 15 minute.

12. Regenerarea, substituirea acidului:

Soluția de acid se substituie cu 1 v.s. de apă potabilă cu o viteză a fluxului de 4 v.s. pe oră. Deșeurile din această etapă sunt evacuate în rezervorul pentru deșeuri.

Descrierea fluxului:

Apă din orificiul de intrare (5) și clapeta de închidere (7) se pompează cu pompa (13) prin clapeta de reglare a fluxului (22) și clapeta de închidere pentru regenerat (21) în camera tehnologică (25) și se distribuie pe stratul de rășină prin distribuitorii de intrare a regeneratului (26). După trecerea în flux descendent prin camera tehnologică, în care este amplasată rășina, soluția de acid substituită se colectează în sistemul filtru/distribuitor (28) amplasat sub stratul de rășină, și se evacuează prin ieșirea (33) în rezervorul pentru deșeuri (34).

Condiția pentru trecerea la etapa următoare:

Timpul: 15 minute.

13. Regenerarea, ultima spălare:

Stratul de rășină se spală cu apa brută potabilă cu o viteză prestabilită (de circa 12 v.s. pe oră) pentru eliminarea reziduurilor de acid. Finalizarea ultimei spălări se verifică prin observări asupra conductivității apei pentru lavaj, care iese din rășină. Apa după ultima spălare se evacuează spre scurgere. După finalizarea ultimei spălări stratul de rășină poate fi returnat și folosit pentru realizarea ciclului următor de tratare a sucului.

Descrierea fluxului:

Apa brută din orificiul de intrare (6) și clapeta de închidere (8) se pompează cu pompa (13) prin clapeta de intrare pentru spălare (24) în camera tehnologică care conține rășină (25). După trecerea în flux descendent prin camera tehnologică, soluția de lavaj se colectează în sistemul filtru/distribuitor (28) amplasat sub stratul de rășină și se evacuează prin ieșirea (32) spre scurgere (41).

Condiția pentru trecerea la etapa următoare:

Conductivitatea redusă a soluției de lavaj la orificiul de ieșire indică că acidul din stratul de rășină a fost spălat. După finalizarea ultimei spălări stratul de rășină poate fi folosit iarăși pentru următorul ciclu de tratare a sucului.

Concentrația sucului care urmează a fi tratat poate constitui $\approx 12^\circ$ Brix (concentrația medie) până la 30° Brix. Se presupune că viscozitatea ridicată și efectele osmotice pot reduce eficiența tratării sucului cu o concentrație ce depășește 30° Brix.

Temperatura la care se realizează procesul de tratare va influența asupra procesului, însă toate testările s-au realizat la temperatura mediului ambiant, înregistrându-se rezultate comerciale acceptabile. Ridicarea temperaturii va ameliora cinetica procesului (posibil, cu excepția scurgerii patulinei), însă aceasta nu va influența asupra abilității rășinii de a acumula patulina.

Tratarea deșeurilor: Deșeurile ce rezultă din acest procedeu conțin amoniac.

S-a examinat problema minimizării degajării amoniacului gazos prin colectarea deșeurilor cu conținut de amoniac într-un rezervor potrivit.

Deșeurile formate în etapa de spălare a acidului se adaugă la deșeurile cu conținut de amoniac cu o viteză, care asigură nivelul pH-ului sub 7, astfel prevenindu-se degajarea amoniacului.

În timpul evacuării deșeurilor în rezervorul pentru deșeuri, conținutul rezervorului se agită cu un malaxor potrivit. După finalizarea regenerării conținutul rezervorului se elimină în scurgerea comună.

MD 2373 F2 2004.02.29

13

Testările realizate cu rășinile Alimentech P570 și Alimentech P700:

Seria de testări de selecție s-a realizat cu scopul de a evidenția polimerii/rășinile-sorbenți cu cea mai înaltă abilitate de reducere a concentrației de patulină în suc de mere, obținut din concentrat. Imediat s-a determinat că polimerii sorbenți hidrofobi, corespunzători standardului (P420 (Alimentech), SP70 (Mitsubishi), XAD16 (Rohm & Haas), SP207 (Mitsubishi), etc.), folosiți pentru decolorarea sucului, au manifestat abilități limitate privind patulina, rezultate interpretate drept consecință a concurenței pentru porțiunile potrivite de adsorbție dintre alte componente ale sucului cu dimensiuni mai mari, comparativ cu patulina, abile la interacțiuni hidrofobe cu numeroase porțiuni.

Cea mai înaltă adsorbție a manifestat-o Alimentech P570 și Alimentech P700. Ambele rășini-sorbenți au fost ușor funcționalizate cu grupe de amină terțiară, deci, sunt conforme cerințelor FDA (Departamentul de supraveghere sanitară asupra calității produselor alimentare și medicamentelor). Ambele rășini adsorbante, de asemenea, conțin preponderent micropori, care exclud concurența componentelor hidrofobe mari ale sucului și care datorită dimensiunilor lor mari sunt excluse din procesul de adsorbție pe majoritatea suprafeței rășinii cu proprietate de adsorbție.

Evaluarea ambelor rășini în calitate de sorbenți s-a realizat în coloane de laborator.

Sucurile folosite în testări:

MOSTRA A	Sucul de mere cu o concentrație de 25° Brix obținut din concentrat. Concentrat parțial colorat moderat, cu un conținut de rășini polifenolice mai ridicat decât de obicei. În timpul acestei serii de testări nivelul înregistrat de patulină în suc s-a redus de la 98 µg/l până la 13 µg/l, valorile sunt recalculate pentru concentrația sucului de 12° Brix.
MOSTRA B	Sucul de mere cu o concentrație de 25° Brix obținut din concentrat. Comparativ cu suc din MOSTRA A, culoarea acestui concentrat parțial era mai atenuată și conținutul de rășini polifenolice mai redus. În timpul acestei serii de testări nivelul de patulină în suc s-a redus de la 78 µg/l până la 12 µg/l, valorile sunt recalculate pentru concentrația sucului de 12° Brix.

Rășini - sorbenți:

A. Alimentech P570, 100 ml în coloana 1/2 ' cu adâncimea stratului ~ 600 mm. Printr-o mostră de rășină a fost trecut în prealabil de douăzeci și două ori suc de mere. Rășina s-a menținut în soluție de 2% de bază și ulterior a fost tratată o singură dată cu acid fosforic până la regenerarea obișnuită a patulinei, după care au urmat cinci cicluri controlate consecutive de tratare a sucului cu o concentrație înaltă de patulină - MOSTRA A și, în final, un ciclu de tratare a sucului - MOSTRA B.

B. Alimentech P700, 100 ml în coloana 1/2 ' cu adâncimea stratului ~ 600 mm. Rășina-sorbent a fost preparată în prealabil dintr-o rășină nouă în opt cicluri, folosind concentrat parțial de mere, până la realizarea a cinci cicluri controlate consecutiv de tratare a sucului cu o concentrație înaltă de patulină - MOSTRA A, și un ciclu de tratare a sucului - MOSTRA B.

Metoda:

Concentratul selectat s-a diluat până la concentrația de 25° Brix și într-un volum egal cu treizeci volume de strat de rășină s-a trecut cu o pompă prin stratul de rășină cu o viteză de 6 v.s./oră la temperatura mediului ambiant. Viteza fluxului este importantă, deoarece proprietățile rășinilor depind de viteza difuziei. În cadrul fiecărui ciclu s-au folosit cinci mostre, analizate în scopul determinării profilurilor scurgerii patulinei și a polifenolului. Rezultatele sunt prezentate în fig. 9-12.

În tabelele 3-5 este prezentată analiza alimentară obișnuită a sucului și adițional concentrațiile componentelor semnificative în mostrele selectate tratate după normalizare până la 25° Brix. Rezultatele au fost selectate în scopul demonstrării tendinței proprietăților, alte rezultate pot fi primite la solicitare.

MD 2373 F2 2004.02.29

14

Rezultate:

Tabelul 3

Analizele concentratului parțial de suc de mere cu conținut de patulină redus - MOSTRA A, tratat cu Alimentech 570

Referințe la Fig. 9:

Analize	Porția tipică netratată de suc	Ciclul de tratare 23		Ciclul de tratare 26		Ciclul de tratare 27	
Volumul tratat v.s.	30,0	30,3		30,5		30,6	
pH	3,6	3,7		3,7		3,7	
Particule solide solubile ° Brix	25,0	24,1		24,0		24,22	
Conductivitatea la 20°C μS/cm	3190	3220		3190		3130	
Abc ₃₂₅ a tuturor rășinilor polifenolice AU	0,945	0,822	(-13 %)	0,825	(-13 %)	0,829	(-12 %)
Absorbția ¹ 420 nm	1,200	1,195	(<-1 %)	1,192	(<-1 %)	1,186	(-1 %)
Cuva de 1 cm lungime 560 nm	0,154	0,154	(0 %)	0,153	(<-1 %)	0,157	(+2 %)
Patulina ¹ μg/l	210	14	(-93 %)	28	(-87 %)	27	(-87 %)
Patulina transformată până la 12 Brix ² μg/l	98	6		13		13	

1. Pentru simplificarea comparării toate rezultatele pentru rășinile polifenolice, densitatea optică și patulină au fost recalculate pentru concentrația sucului de 25° Brix.
2. Organizația Mondială a Sănătății limitează conținutul de patulină până la 50 **ppb**, ~50 μg/l la 12° Brix.

Tabelul 4

Analizele concentratului parțial de suc de mere cu conținut de patulină redus - MOSTRA A, tratat cu Alimentech P700

Referințe la fig. 10:

Analize	Porția tipică netratată de suc	Ciclul de tratare 9		Ciclul de tratare 12		Ciclul de tratare 13	
Volumul tratat v.s.	30,0	30,6		30,8		30,6	
pH	3,6	3,6		3,6		3,6	
Particule solide solubile ° Brix	25,0	23,9		24,0		23,8	
Conductivitatea la 20°C μS/cm	3150	3110		3150		3120	
Abs ₃₂₅ a tuturor rășinilor polifenolice AU	0,930	0,183	(-80 %)	0,246	(-74 %)	0,246	(-74 %)
Absorbția ¹ 420 nm	1,166	0,609	(-48 %)	0,655	(-44 %)	0,650	(-44 %)
Cuva de 1 cm lungime 560 nm	0,146	0,071	(-51 %)	0,078	(-47 %)	0,081	(-45 %)
Patulina ¹ μg/l	250	16	(-94 %)	22	(-91 %)	21	(-92 %)
Patulina transformată până la 12° Brix ² μg/l	114	7		10		10	

1. Pentru simplificarea comparării toate rezultatele pentru rășinile polifenolice, densitatea optică și patulină au fost recalculate pentru concentrația sucului de 25° Brix.
2. Organizația Mondială a Sănătății limitează conținutul de patulină până la 50 **ppb**, ~50 μg/l la 12° Brix.

MD 2373 F2 2004.02.29

15

Tabelul 5

Compararea analizelor cu concentratul parțial de suc de mere cu conținut de patulină redus - MOSTRA B, tratat cu Alimentech P570 sau Alimentech P700

Analize	Suc tipic netratat	Referințe la fig. 11		Referințe la fig. 12	
		P570		P700	
		Ciclul de tratare 28		Ciclul de tratare 14	
Volumul	v.s.	30,0	30,2	30,6	
pH		3,5	3,6	3,5	
Particule solide solubile	°Brix	25,0	24,0	23,8	
Conductivitatea la 20°C	μS/cm	2900	2880	2900	
Abs ₃₂₅ a tuturor rășinilor polifenolice	AU	0,630	0,559 (-5 %)	0,206 (-67 %)	
Absorbția ¹	420 nm	0,669	0,655 (-2 %)	0,385 (-42 %)	
Cuva de 1 cm lungime	560 nm	0,077	0,067 (-13 %)	0,046 (-40 %)	
Patulina	μg/l	170	26 (-85 %)	13 (-92 %)	
Patulina transformată până la 12° Brix ²	μg/l	78	12	6	

1. Pentru simplificarea comparării toate rezultatele pentru rășinile polifenolice, densitatea optică și patulină au fost recalculat pentru concentrația sucului de 25° Brix.
2. Organizația Mondială a Sănătății limitează conținutul de patulină până la 50 ppb, ~50 μg/l la 12° Brix.

În fig. 9 sunt comparate profilurile scurgerii patulinei și tuturor rășinilor polifenolice în ciclurile de tratare selectate, în care s-a folosit Alimentech P570, iar în fig. 10 – datele similare, însă cu folosirea Alimentech P700. În fig. 9 concentrația patulinei (μg/l) este prezentată în funcție de volumul sucului de mere tratat cu o concentrație de 25° Brix și particulele solide solubile (° Brix) de asemenea sunt prezentate folosind aceeași axă a volumelor.

- 5 Pe diagramă sunt prezentate:
 - 42 – Concentrația patulinei (μg/l) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de tratare 23,
 - 43 - Concentrația patulinei (μg/l) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de tratare 26,
 - 44 - Concentrația patulinei (μg/l) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de tratare 27,
 - 45 – Coeficientul de absorbție al tuturor rășinilor polifenolice (AU) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de
- 10 tratare 23,
 - 46 - Coeficientul de absorbție al tuturor rășinilor polifenolice (AU) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de tratare 26,
 - 47 - Coeficientul de absorbție al tuturor rășinilor polifenolice (AU) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de tratare 27 și
- 15 48 – Concentrația particulelor solide solubile (° Brix) în funcție de volum (v.s.).

În fig. 10 concentrația patulinei (μg/l) este prezentată în funcție de volumul sucului de mere tratat cu concentrația de 25° Brix. În fig. 10 este prezentată de asemenea dependența particulelor solide solubile (° Brix), s-a utilizat aceeași axă a volumelor. De asemenea pe aceeași axă a volumelor este prezentată dependența coeficientului de absorbție a tuturor rășinilor polifenolice (AU).
- 20 Pe diagrama din fig. 10 sunt prezentate:
 - 49 - Concentrația patulinei (μg/l) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de tratare 9,
 - 50 - Concentrația patulinei (μg/l) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de tratare 12,
 - 51 - Concentrația patulinei (μg/l) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de tratare 13,
 - 52 - Coeficientul de absorbție al tuturor rășinilor polifenolice (AU) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de
- 25 tratare 9,
 - 53 - Coeficientul de absorbție al tuturor rășinilor polifenolice (AU) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de tratare 12,
 - 54 - Coeficientul de absorbție al tuturor rășinilor polifenolice (AU) în funcție de volum (v.s.) pentru ciclul de tratare 13,
- 30 55 - Concentrația particulelor solide solubile (° Brix) în funcție de volum (v.s.).

În fig. 11 și fig. 12 sunt prezentate alte profiluri ale scurgerilor caracteristicilor controlate ale sucului în cazul tratării cu P570 și P700, respectiv.

Pe diagrama din fig. 11 este prezentată dependența concentrației particulelor solide solubile (° Brix) și a patulinei (μg/l) de volumul sucului de mere tratat cu concentrația 25° Brix. Folosind aceeași axă a volumelor este prezentată dependența pH. În plus, pe aceeași axă a volumelor este prezentată dependența conductibilității (μS/cm) și a coeficientului de absorbție a tuturor rășinilor polifenolice (AU) și a coeficientului de absorbție.
- 35

Pe diagramă sunt prezentate:

56 – pH în funcție de volum (v.s.),

57 - ° Brix în funcție de volum (v.s.),

58 - concentrația patulinei ($\mu\text{g/l}$) în funcție de volum (v.s.),

59 - conductibilitatea ($\mu\text{S/cm}$) în funcție de volum (v.s.),

60 - coeficientul de absorbție a tuturor rășinilor polifenolice (AU) în funcție de volum (v.s.),

61 - coeficientul de absorbție a “culorii” la 420 nm în funcție de volum (v.s.),

62 - coeficientul de absorbție a “culorii” la 560 nm în funcție de volum (v.s.).

Pe diagrama din fig. 12 este prezentată dependența concentrației particulelor solide solubile (° Brix) și a patulinei ($\mu\text{g/l}$) de volumul sucului de mere tratat cu concentrația de 25° Brix. Folosind aceeași axă a volumelor este prezentată dependența pH. În plus, pe aceeași axă a volumelor este prezentată dependența conductibilității ($\mu\text{S/cm}$) și a coeficientului de absorbție a tuturor rășinilor polifenolice (AU) și a coeficientului de absorbție.

Pe diagramă sunt prezentate:

63 - pH în funcție de volum (v.s.),

64 - ° Brix în funcție de volum (v.s.),

65 - Concentrația patulinei ($\mu\text{g/l}$) în funcție de volum (v.s.),

66 - Conductibilitatea ($\mu\text{S/cm}$) în funcție de volum (v.s.),

67 - Coeficientul de absorbție al tuturor rășinilor polifenolice (AU) în funcție de volum (v.s.),

68 - Coeficientul de absorbție a “culorii” la 420 nm în funcție de volum (v.s.),

69 - Coeficientul de absorbție a “culorii” la 560 nm în funcție de volum (v.s.).

Toate diagramele prezentate în fig. 12 se referă la ciclul de tratare 14.

Este necesar de remarcat că Alimentech P700 în mai mare măsură diminuează culoarea (și anume 42% la 420 nm, comparativ cu 2% în cazul folosirii Alimentech P570, MOSTRA B).

Analiza patulinei:

Analiza patulinei s-a realizat prin cromatografia lichidelor cu fază inversă cu rezoluție înaltă folosind procedee standard.

(57) Revendicări:

1. Procedeu de reducere a concentrației de patulină în sucurile de fructe cu rășină, care include trecerea sucului printr-un sorbent, colectarea sucului cu o concentrație redusă de patulină, **caracterizat prin aceea că** în calitate de sorbent se folosește rășină, care conține în abundență micropori cu dimensiunea minimă sub 20 Å, și cel puțin suprafața microporilor este capabilă să rețină patulina datorită forțelor de chemosorbție.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** rășina are proprietăți de bază slabă.

3. Procedeu conform revendicării 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** rășina conține doar micropori.

4. Procedeu conform oricăreia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** dimensiunile microporilor în abundență permit recepționarea patulinei chiar și în cazul în care dimensiunea minimă a microporilor este insuficientă pentru ca soluția alcalină să transforme patulina conținută în micropori într-un derivat care se elimină mai ușor din micropori.

5. Procedeu conform oricăreia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** rășina conține în abundență micropori cu mărimea minimă a porilor sub 15 Å.

6. Procedeu conform oricăreia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** rășina conține în abundență micropori cu mărimea minimă a porilor de 5...20 Å.

7. Procedeu conform oricăreia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** rășina are o suprafață internă mai mare de 900 m²/g (BET) la o caracteristică porometrică cu mercur redusă.

8. Procedeu conform revendicării 7, **caracterizat prin aceea că** suprafața internă a rășinii este de 1000...1500 m²/g (BET).

9. Procedeu conform revendicării 7, **caracterizat prin aceea că** rășina are caracteristica porometrică cu mercur (d_{50} , Å) sub 100.

10. Procedeu conform oricăreia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** rășina se utilizează în formă de globule, granule sau fibre depuse într-un strat.

11. Procedeu conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea că** dimensiunea particulelor sau secțiunea transversală a globulelor, granulelor sau fibrelor este de 300...1600 μ .

12. Procedeu conform oricăreia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** rășina este un copolimer reticular de stiren-divinil-benzen.

13. Procedeu conform revendicării 12, **caracterizat prin aceea că** rășina este hiperreticulată în stare de gonflare.

MD 2373 F2 2004.02.29

17

14. Procedeu conform oricăreia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** se utilizează rășină regenerată după folosirea anterioară în procedeul de reducere a concentrației de patulină.

15. Procedeu conform revendicării 14, **caracterizat prin aceea că** regenerarea menționată include transformarea patulinei reținute de rășină într-un derivat care se elimină mai ușor din rășină cu amoniac sau cu o bază volatilă.

16. Procedeu conform revendicării 15, **caracterizat prin aceea că** transformarea menționată include cel puțin generarea *in situ* a amoniacului sau a bazei volatile din soluția cu un pH înalt în procesul de contact cu rășina.

17. Procedeu conform revendicării 16, **caracterizat prin aceea că** amoniacul se generează în formă de amoniac gazos.

18. Procedeu conform revendicării 15, 16 sau 17, **caracterizat prin aceea că** regenerarea, după spălarea patulinei, include debitarea acidului pe rășină.

19. Procedeu conform oricăreia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** volumul sucului debitat pe rășină înainte de regenerare constituie 20 sau mai multe volume de straturi de rășină de până la regenerare, totodată numărul de volume ale straturilor de rășină este proporțional concentrației reale sau convenționale a sucului.

20. Procedeu conform oricăreia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** sucul este debitat pe rășină cu o viteză de 4...10 volume ale stratului de rășină/oră.

21. Procedeu conform oricăreia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** rășina are proprietăți de amină terțiară, care în timpul debitării sucului pe rășină se află în formă acidă, ceea ce împiedică reducerea cantității de acid în suc în timpul debitării sucului pe rășină.

22. Procedeu conform oricăreia din revendicările precedente, **caracterizat prin aceea că** grosimea stratului de rășină constituie 0,5...2 m.

23. Dispozitiv pentru realizarea procedurii conform oricăreia din revendicările precedente, care include cel puțin un rezervor cu un strat de sorbent, dotat cu un sistem de debitare și colectare a sucului, **caracterizat prin aceea că** sorbentul reprezintă o rășină definită în revendicările 1...14, iar rezervorul este dotat suplimentar cu un sistem de debitare și colectare a reagenților pentru regenerarea *in situ* a rășinii menționate.

24. Procedeu de regenerare a rășinii utilizate în procedeul definit în revendicarea 1, care include tratarea rășinii într-un mediu lichid cu pH de cca 10 cu amoniac gazos sau bază volatilă, suficiente pentru a transforma patulina reținută în micropori într-un derivat sau derivați, care se spală ușor din micropori și spălarea derivaților din micropori.

25. Procedeu conform revendicării 24, **caracterizat prin aceea că** se generează amoniac gazos.

26. Procedeu conform revendicărilor 24 și 25, **caracterizat prin aceea că** pe rășină după spălare se debitează acid.

27. Procedeu conform oricăreia din revendicările 24-26, **caracterizat prin aceea că** pH-ul mediului lichid se asigură cu hidroxid de sodiu, hidroxid de potasiu sau cu ambii.

28. Procedeu conform oricăreia din revendicările 24-27, **caracterizat prin aceea că** în calitate de acid se folosește acid fosforic, acid citric sau ambii.

(56) Referințe bibliografice:

1. Brackett R.E., Marth E.H. Ascorbic acid and ascorbate cause the disappearance of patulin from buffer solution and apple juice. Food Prot., 42, p. 864-866
2. Aztac S.A., Acar J. The effect of L-ascorbic acid and sulfur dioxide on the stability of patulin in apple juice and buffer solutions. Nutrition, 1994, 18 (1), p. 15-17
3. Lindroth S., and von Wright A. Detoxification of patulin by adduct formation with cysteine. J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol., 1990, p. 254-259
4. Burroughs L.F. Stability of patulin to sulfur dioxide and to yeast fermentation. 1977, J. AOAC, Vol.60, p. 100-103
5. Sands D.C. et al. Use of activated charcoal for the removal of patulin from cider. Appl. Environ. Microbiol., 32, p. 388-391

Examinator:

ȘURGALSCHI Ecaterina

Redactor:

CANȚER Svetlana

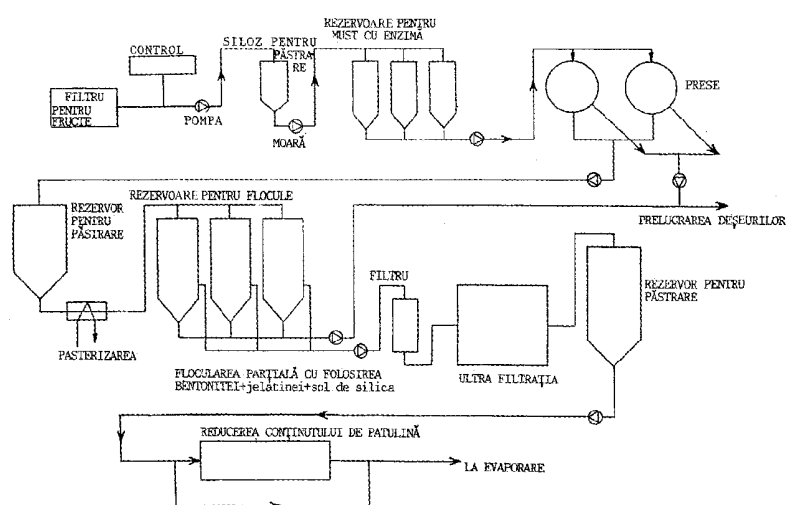


Fig. 1

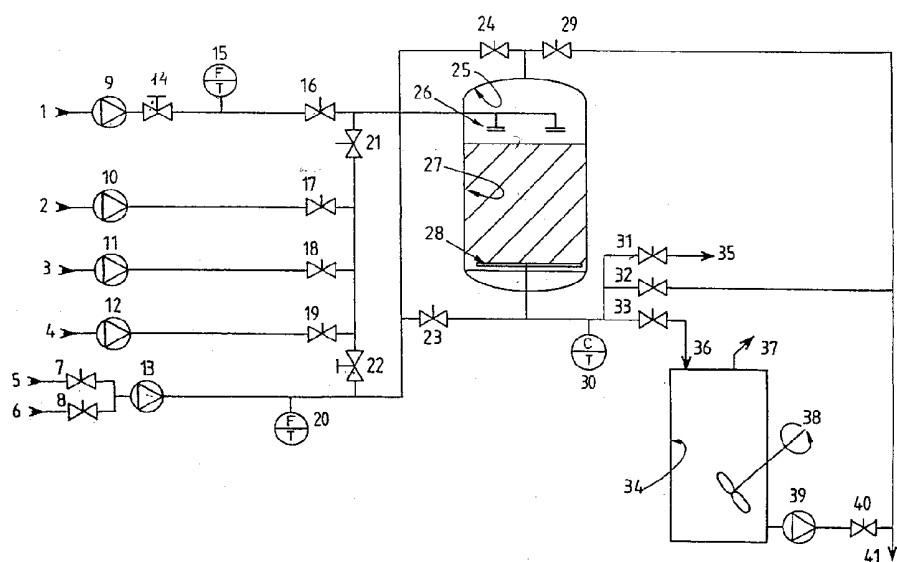


Fig. 2

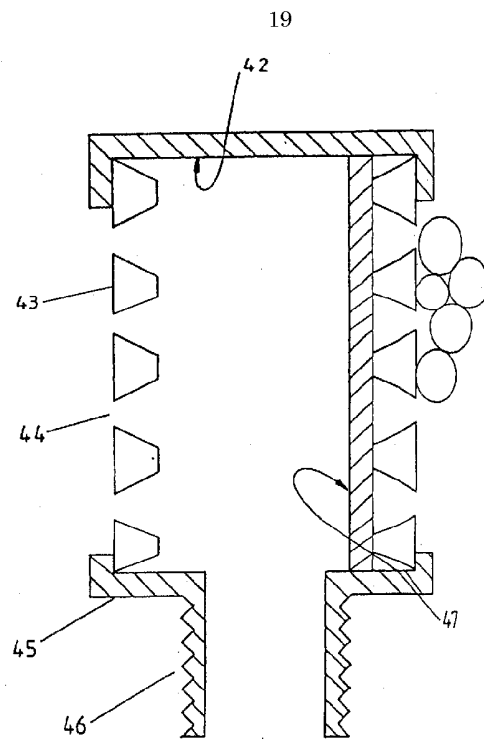


Fig. 3

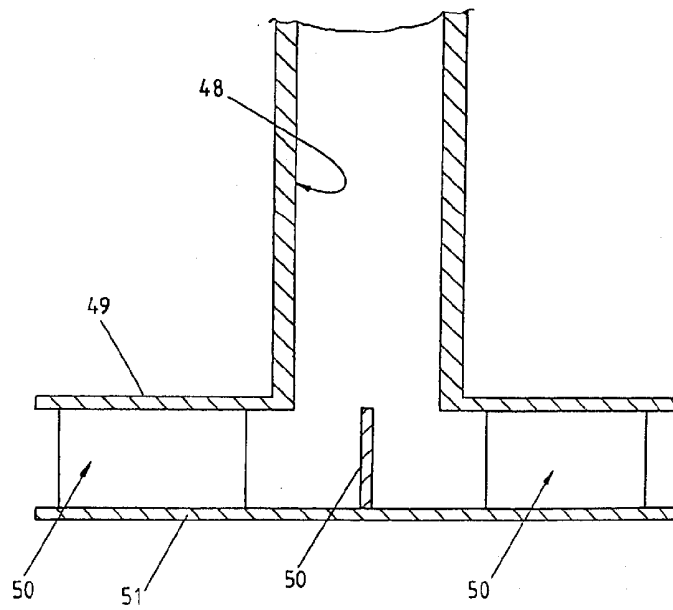


Fig. 4

MD 2373 F2 2004.02.29

20

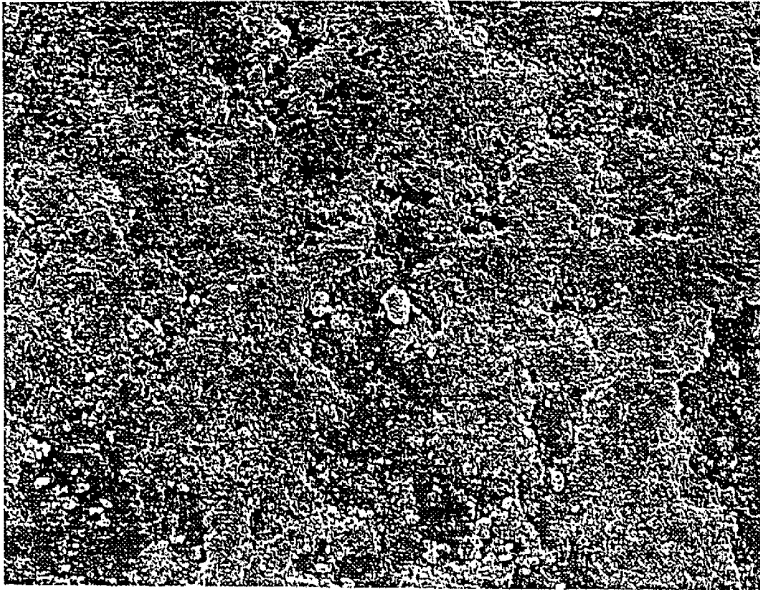


Fig. 5



Fig. 6

MD 2373 F2 2004.02.29

21

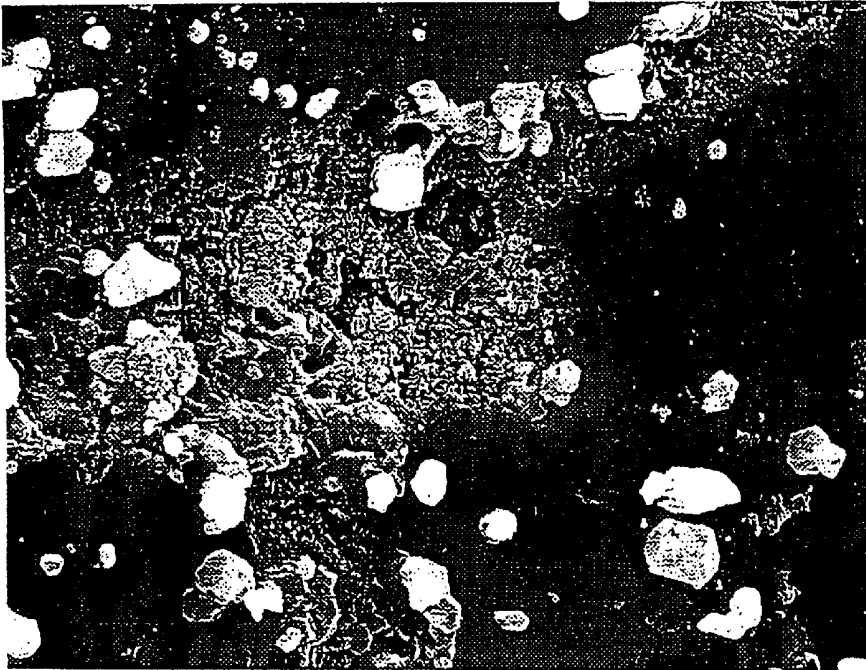


Fig. 7



Fig. 8

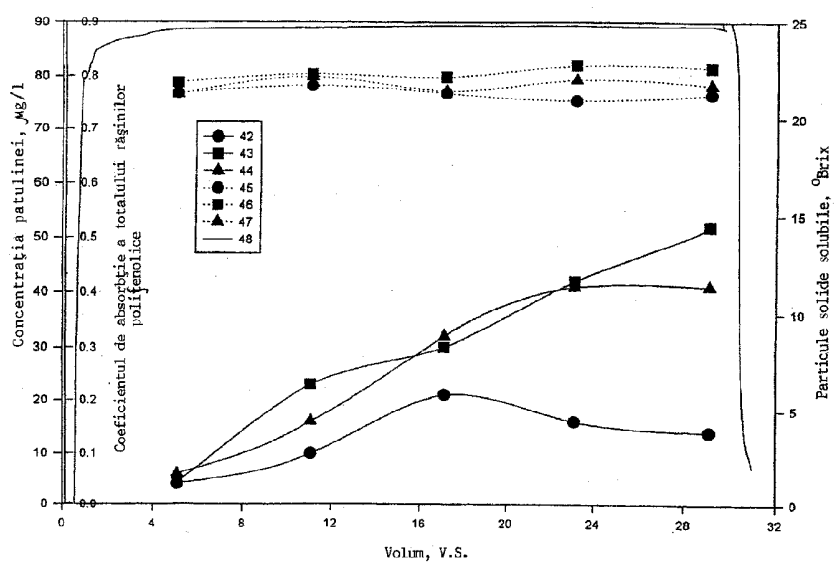


Fig. 9

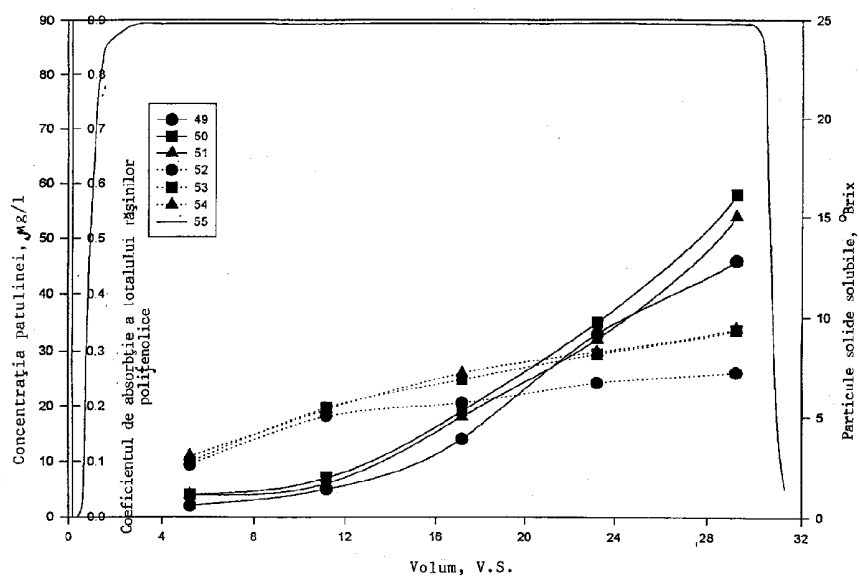


Fig. 10

MD 2373 F2 2004.02.29

23

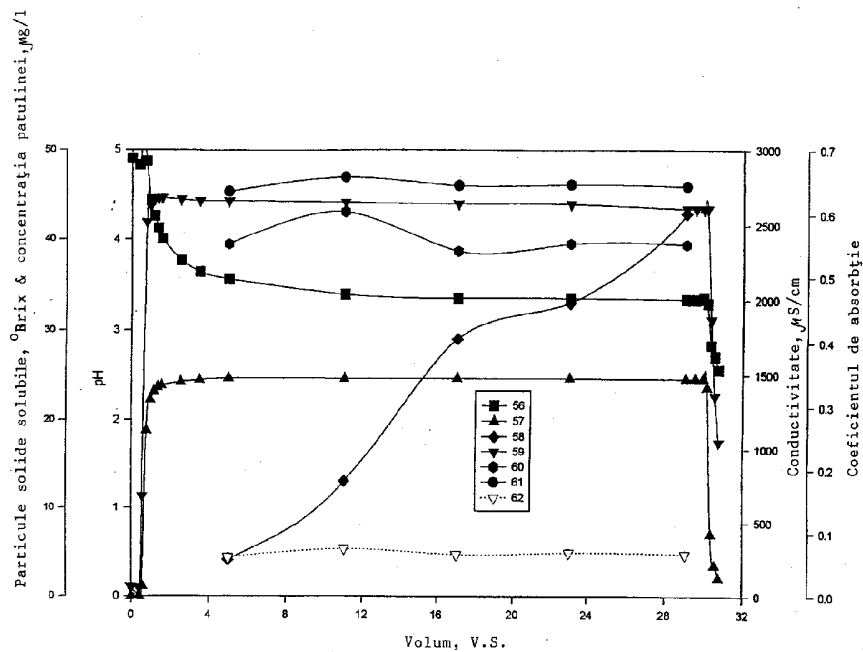


Fig. 11

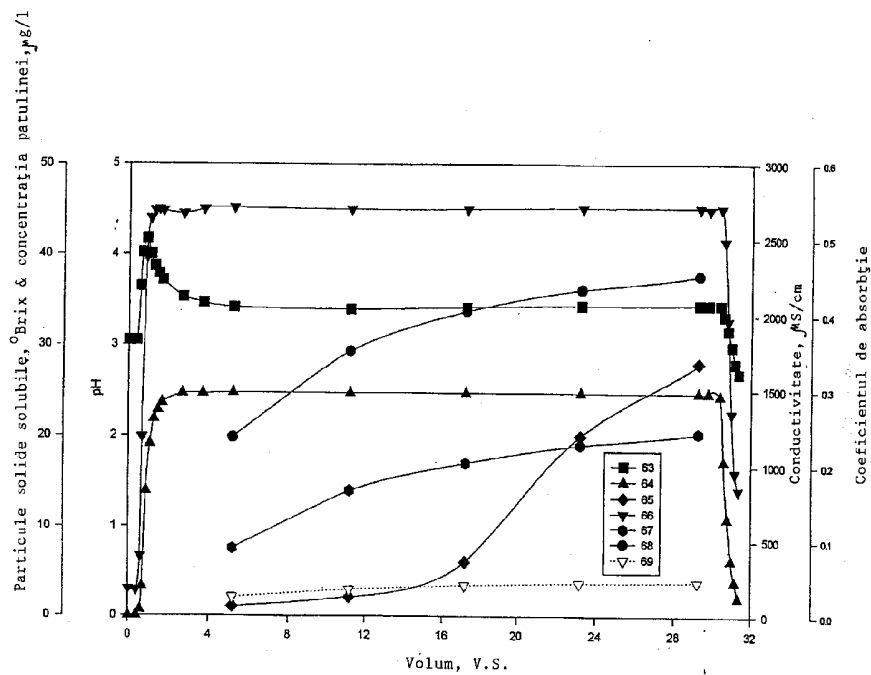


Fig. 12

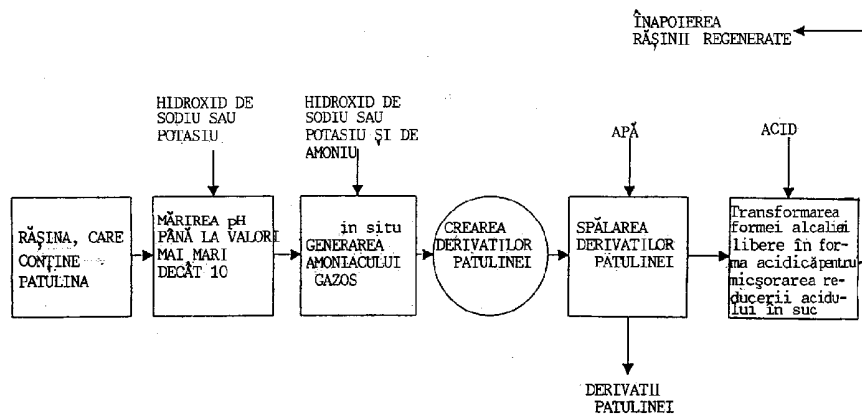


Fig. 13

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: a 2000 0002	(85) Data fazei naționale PCT: 1999.11.02	
(22) Data depozit: 1998.03.27	(86) Cerere internațională PCT: PCT/IB98/00458; 1998.03.27	
Prioritatea invocată : (31) nr.: 764/97; 329898 32) data : 1997.04.03; 1998.03.03 33) țara :CH; NZ (51)⁷ : A 23 L 2/78; C 02 F 1/42; B 01 J 49/00 Alți indici de clasificare: Titlul : Procedeu de reducere a concentrației de patulin în sucurile de fructe, dispozitiv pentru realizarea procedeului și procedeu de regenerare a rășinii după tratarea sucului (71) Solicitantul : BUCHER-ALIMENTECH LTD, NZ Termeni caracteristici : patulină		
I. Minimul de documente consultate (sistema clasificării și indici de clasificare Int. Cl. (7)		
(MD, EA, SU)		
Int. Cl. A 23 L 2/78; C 02 F 1/42; B 01 J 49/00		
II. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate și indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. EP 0334641 A 1989.09.27	1
A	2. US 4439458 A 1984.03.27	1
A	3. DE 1420737 A 1968.10.17	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii II		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data de depozit dar după data priorității invocate
A - document care definește stadiul anterior general		T - 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 evidență principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit național reglementar sau după aceasta data		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - 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)		Y - 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
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă		& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data finalizării documentării		2003.12.03
Examinatorul		Șurgalschi Ecaterina

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4