



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00445

(22) Data de depozit: 21/06/2016

(41) Data publicării cererii:
30/01/2017 BOPI nr. 1/2017

(71) Solicitant:
• CROITORU CONSTANTIN,
ALEEA HERACLEEA NR. 1, BL. V1, SC. B,
AP. 25, CONSTANȚA, CT, RO

(72) Inventatori:
• CROITORU CONSTANTIN,
ALEEA HERACLEEA NR. 1, BL. V1, SC. B,
AP. 25, CONSTANȚA, CT, RO

(54) ACIDULANT ALIMENTAR NATURAL ȘI PROCEDEU DE
OBȚINERE A ACESTUIA

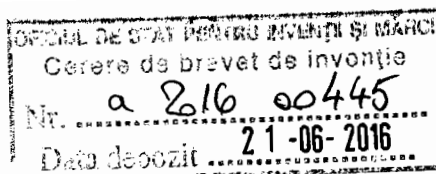
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un acidulant alimentar natural, și la un procedeu pentru obținerea acestuia. Acidulantul conform invenției este un lichid limpede, de culoare brună, având o densitate de minimum 1,0500 g/l, o aciditate totală de minimum 70 g/l în acid tartric, un conținut de acizi volatili de maximum 4 g/l în acid acetic, un conținut de fier de maximum 5 g/l, lipsit de cupru, potasiu, calciu și alți cationi. Procedeul conform invenției constă în colectarea șarjelor de vinasă, tratamentul antimicrobian și antioxidant cu 300...400 mg/l metabisulfid de potasiu în 2...3 reprize, tratament cu 5 g/hl derivați naturali din pereți celulari de drojdii autolizate, degradați termoenzimatic, limpezire și stabilizare

proteică prin bentonizare, stabilizare complexă simultană, prin schimb ionic cu rășină H-cationică, concentrarea prin osmoză inversă și conservarea stabilității vinasei concentrate, prin tratament cu gumă arabică microgranulată, de înaltă puritate, în doze de 30...50 g/hl, asociat cu omogenizare energetică, menținerea în repaus timp de 5...10 zile, cu omogenizări zilnice, filtrare, afinare dinamică, urmată de controlul senzorial și fizico-chimic al produsului final.

Revendicări: 3
Figuri: 2





DESCRIEREA INVENȚIEI

ACIDULANT ALIMENTAR NATURAL ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

Prezenta invenție se referă la un acidulant alimentar natural și la un procedeu de obținere a acestuia care valorifică superior subprodusul denumit vinasă ce rămâne în blazul de fierbere după distilarea vinului.

Preocupările existente pe plan mondial privind resursele și procedeele din și prin care se pot obține acizi organici destinați consumului uman, arată că:

- Acidul tartric, utilizat în industria alimentară și farmaceutică, se obține în exclusivitate din tartratul acid de potasiu și tartratul neutru de calciu recuperate din drojdie și tirighie rezultate ca subproduse de la vinificație („Les eaux résiduaires des caves de vinification. Récupération de l'acide tartrique dans les solutions alcalines de détartrage automatique des cuves”, *Industrie Alimentaire et Agricole*, 87, 12, 1535 – 1541, 1970, Autori: Mourgues, J. ș.a., „Récupération des sels de l'acide tartrique dans les eaux résiduaires des distilleries vinicoles”, *Industrie Alimentaire et Agricole*, 92, 1, 11 - 25, 1975, Autori: Mourgues J. și Maugenet, J., „Valorisation des eaux résiduaires de l'industrie vinicole par récupération de tartrate de calcium”, *Le Progrès Agricole et Viticole*, 103, 7, 1986, Autori: Mourgues, J.). Tehnologia obținerii acidului tartric prin valorificarea superioară a subproduselor de la vinificație, este foarte complexă și costisitoare deoarece implică succesiuni de precipitări, concentrări, cristalizări, separări și purificări repetate, care necesită utilaje cu grad ridicat de tehnicitate, spațiu tehnologic adecvat, personal calificat, consum ridicat de resurse energetice și utilități. Aplicarea ei la nivel industrial poate deveni rentabilă, în măsura în care sunt disponibile importante resurse financiare simultan cu cantități industriale de materie primă sub formă de subproduse de la vinificație cum sunt drojdia și tirighia care sunt bogate în săruri tartrice.

- Acidul malic de uz alimentar se poate produce pe cale microbiologică („Continuous production of L-malic acid by immobilized *Brevibacterium ammoniagenes* cells Europ”, *Journal of Applied Microbiology*, 3, 1976, Autori: Yamamoto K., s.a., „L-malic acid production by polyacrilamide gel entrapped *Pichia Membranefaciens*”, *Biotechnological Letters*, 7, 5, 1985, Autori: Rosi J. și Clementi F.). Singurul procedeu prin care se

realizează acid l(-) malic în cantități industriale, a fost elaborat în Japonia și constă în transformarea acidului fumaric în acid malic cu ajutorul celulelor imobilizate de *Brevibacterium flavum* („Continuous production of L-malic acid by immobilizeet cells”, *Trends in biotechnology*, 1, 1, 1983, Autori: Chibata, I. ș.a.). Acest procedeu nu s-a răspândit la nivel mondial deoarece necesită alocarea de resurse financiare semnificative pentru producerea și conservarea materialului biologic, pentru achiziționarea instalației de imobilizare celulară, pentru angajarea de personal ultracalificat, consum ridicat de resurse energetice și utilități.

- Au fost elaborate procedee tehnologice de recuperare a acizilor tartric și malic, ce reprezintă circa 40 % din conținutul de substanțe organice al efluenților rezultați la obținerea mustului concentrat rectificat, MCR, provenit din struguri în etapa tehnologică de rectificare a mustului – materie primă prin schimb ionic („Traitement des marcs de raisins, des lies de vin et de leurs eaux résiduaires dans les distilleries vinicoles”, *Le Progrès Agricole et Viticole*, 105, 13 – 14, 335 – 345, 1988, Autor: Mourgues J.). Valorificarea efluenților rezultați de la fabricarea MCR din struguri, ca sursă potențial neconvențională de acizi organici, este incertă, deoarece nu reprezintă o soluție tehnică viabilă din punct de vedere economic.

Având în vedere inconvenientele soluțiilor tehnice prezentate, se impune elaborarea unor procedee noi, mai eficiente și mai economice.

Există un brevet de invenție ce se referă la un procedeu de obținere a unei suspensii îmbogățite în acid tartric. Metoda se bazează pe prepararea inițială a unei suspensii anionice provenite din subprodusele lichide rezultate în industria vinurilor și băuturilor alcoolice, cum este și vinasa. Această suspensie anionică rezultă prin trecerea vinasei pe o rășină schimbătoare de anioni, urmată de trecerea soluției anionice rezultate ce conține anioni tartrat, malat și lactat pe o rășină schimbătoare de cationi. Suspensia de anioni tartrat rezultată este ulterior concentrată („Metodă de tratare a deversărilor lichide din industria vinurilor și băuturilor alcoolice”, brevet de invenție EP1832649 A1 2007.09.12, Autor: Pedros Lievata F.). Acest procedeu brevetat, relevă inconveniente semnificative:

- Nu este capabil să valorizeze totalitatea acizilor organici și a unor molecule neutre neprecipitabile de natură proteică din compoziția vinasei.

- Nu are ca scop separarea unor constituenți de natură proteică din vinasă cu o anumită valoare nutritivă.
- Folosește tehnica schimbului ionic cu o eficiență redusă avînd în vedere rezultatul final prin care se separă numai o soluție anionică ce conține anioni tartrat, malat și lactat.
- Nu relevă o viziune holistică asupra recuperării acidității din subprodusul vinasă.

Se cunoaște și un brevet de invenție ce se referă la o succesiune de operațiuni tehnologice ce cuprinde dizolvarea în apă a sărurilor tartrice prin tratament cu acid clorhidric, extracția acestor săruri cu un anionit puternic bazic din grupa aminelor secundare dizolvat în solvent organic polar cum este acetatul de butil, separarea acidului tartric din soluție apoasă prin trecerea acesteia peste schimbătorul anionitic menționat în regim continuu cu circulația fazelor lichide în contra curent, tratarea fazei organice cu acid clorhidric până la un pH cu valoarea de 2,5...3, urmată de cristalizarea acidului tartric din soluție apoasă rezultată prin distilare azeotropă cu p-xilen („Procedeu de obținere directă a acidului tartric din produsele vinicole secundare”, Brevet de invenție MD2407 F1 2004.03.31, Autori: Mereuță A. ș.a.). Scopul procedurii prezentat este de a obține acid tartric pur din subprodusele de la vinificație, cu excepția tescovinei. Dezavantajele acestui procedeu se referă la următoarele aspecte:

- Utilizează acidul clorhidric care este interzis în scop alimentar și un solvent organic polar care este acetatul de butil care este mai puțin agreat în tehnologiile alimentare.
- Nu pune în prim plan vinasă, care este un subprodus lichid cu un cost foarte scăzut, care nu mai necesită solubilizare prealabilă, care se poate colecta prin pompare, se poate limpezi și stabiliza prin operațiuni simple de sulfitare, bentonizare și filtrare.
- Nu vizează obținerea acidului tartric din vinasă care ar fi cu siguranță mai ieftină decât obținerea acestuia prin folosirea tuturor subproduselor de la vinificație, cu excepția tescovinei, ce implică efectuarea de operații suplimentare de separare și extracție a sărurilor tartrice, din care ulterior se va obține acidul tartric.
- Nu promovează o abordare holistică care să implice valorizarea tuturor acizilor organici din aceste subproduse.

Se mai cunoaște un brevet de invenție ce se referă la un procedeu tehnologic în care subprodusele vinicole solide sunt măcinate și transformate cu apă într-o suspensie

omogenă, care în urma tratării cu dioxid de sulf lichefiat transformă sărurile tartrice cele mai importante, bitartratul de potasiu și tartratul neutru de calciu, în acid tartric. Prin reacția dintre dioxidul de sulf și bitartratul de potasiu se formează acid tartric și bisulfitul de potasiu, iar prin reacția dintre dioxidul de sulf și tartratul de calciu rezultă acid tartric și bisulfitul de calciu. Numai acidul tartric reprezintă substanța utilă, care trebuie separată, purificată și ulterior cristalizată și concentrată („Procedeu de extracție a sărurilor tartrice”, Brevet de invenție GB 263.340 din 30.12.1926, Autori: Sefton-Jones O'Dell & Stephens). Inconvenientele procedurii din brevetul prezentat vizează:

- Adoptarea unei metode complexe și costisitoare prin care se separă numai acidul tartric, deși, unele subproduse de la vinificație cum este tescovina nefermentată de la vinificația în alb mai conține acizii malic și citric în cantități semnificative, iar alte subproduse cum sunt tescovina fermentată de la vinificația în roșu și vinasă de la distilarea vinului mai conțin acizii lactic, succinic și acetic pe lângă acizii malic și citric.
- Generarea de săruri ce se separă cu dificultate, cum sunt bisulfizii de potasiu și calciu pentru care nu se prezintă soluții tehnice concrete de valirificare. În plus, bisulfizii de potasiu și calciu necesită operații tehnologice costisitoare în vederea eliminării din mediul de reacție în care s-a format acidul tartric.
- Dezacordul cu orientările științifice actuale care urmăresc valorizarea integrală și complexă a subproduselor de la vinificație și de la distilare.

Literatura de specialitate evidențiază un articol științific referitor la tratamentul apelor uzate rezultate în urma producerii alcoolului din trestie de zahăr cu bentonite modificate („The treatment of wastewaters from sugar cane: Alcohol production with modified bentonites”, *Water Science & Technology*, 1989, 21 (12), 1845 - 1847, Autor: Büchler P.M.). Tratamentul respectiv prevede separarea prin adsorbție a unor compuși organici din vinasă pe suprafața moleculelor de tetrametilamoniu, obținute din anumite zăcămintele de bentonită argiloasă. Prin caracterul higroscopic foarte avansat, moleculele de tetrametil amoniu intensifică capacitatea silicaților de la suprafața bentonitelor argiloase de a reține mai mult decât moleculele organice polarizate, cu cât temperatura este mai coborâtă. Dezavantajele tratamentului prezentat în articolul științific menționat se referă la:

- Eficiență redusă a tratamentului atunci când este aplicat în climatele

călduroase, având în vedere consumul suplimentar de energie frigorifică necesar asigurării unui regim termic adecvat ce implică costuri suplimentare.

- Incapacitatea bentonitelor modificate cu capacitate superioară de adsorbție de a substitui eficacitatea tratamentului prin schimb ionic.
- Eliminarea unei proporții cât mai mari de molecule nepolarizate de natură proteică cu o anumită valoare nutritivă, ca principiu director al tratamentului.

Mai este cunoscut un auxiliar tehnologic tricomponent care este un antioxidant cu spectru larg de acțiune având în compoziția sa 50 % metabisulfid de potasiu, 30 % acid L-ascorbic și 20 % tanin galic („broad spectrum antioxidant”, sulfiting agents, sheet code: AST/US, 2015). În mediul acid al subprodusului vinasă, metabisulfitul de potasiu trece în dioxid de sulf și o sare de potasiu:



Prezența potasiului favorizează precipitarea sărurilor tartrice, care este un dezavantaj major în cazul valorizării vinasei. Dioxidul de sulf rezultat acționează sinergic cu acidul ascorbic accentuând caracterul antioxidant al acestuia. În cazul de față, accentuarea caracterului antioxidant prin folosirea unui produs multicomponent cu un preț mult mai mare datorat și prezenței taninului galic în compoziție nu se justifică nici din punct de vedere economic, dar nici tehnologic deoarece protecție antioxidantă a vinasei cu dioxid de sulf, se poate asigura simplu și eficient cu o doză optimă, stabilită pe bază de microteste preliminare.

Se mai cunoaște o idee originală ce constă în obținerea unui acidulant natural alimentar din vinasă („Cercetări privind obținerea unui acidulant alimentar natural din vinasă”, Sesiunea științifică a tineretului, ICA București, 1989, Autori: Croitoru C. ș.a.), dar care nu s-a concretizat decât într-o comunicare științifică orală, nefiind stabilite etapele tehnologice ale procedurii, nici operațiunile ce alcătuiesc aceste etape și nici parametrii tehnologici și analitici specifici operațiunilor respective.

De asemenea este cunoscut și câte un articol științific din literatura de specialitate română („Cercetări privind obținerea unui acidulant alimentar natural din vinasă”, *Științe și tehnologii alimentare*, 3, 4, 65-75, 1995, Autori: Croitoru C. ș.a.) și străină alcătuit din două părți („Mise au point d'un procédé pour la valorisation de la vinasse de distillerie sous la forme d'un acidulant alimentaire naturel. 1. Le choix du procédé technologique

pour la stabilisation tartrique et métallique de la vinasse”, *Revue des Oenologues*, 123, 28 – 30, 2007, Autor: Croitoru C., „Mise au point d’un procédé pour la valorisation de la vinasse de distillerie sous la forme d’un acidulant alimentaire naturel. 2. Approche expérimentale pour la validation d’une nouvelle technologie non conventionnelle”, *Revue des Oenologues*, 124, 54 – 56, 2007, Autor: Croitoru C.) ce au fost ulterior finalizate cu o cerere de brevet („Acidulant alimentar natural și procedeu de obținere a acesteia”, Cerere de brevet de invenție nr. A 2012 00294/25.04.2012, OSIM, București, Autor: Croitoru C., 2012). În articolele respective se prezintă alegerea procedurii de stabilizare a vinasei folosind „metoda deciziei impuse” și o abordare experimentală care își propune să valideze aceast nou procedeu.

În cererea de brevet menționată mai înainte este descris acidulantul alimentar natural obținut din vinasă care se prezintă ca un lichid limpede, fără sediment sau particule în suspensie, de culoare brună de diferite intensități, cu miros specific slab perceptibil și gust foarte acru, cu o densitate de minimum 1,0050 g/l, o aciditate totală de minimum 70 g/l în acid tartric și un conținut în acizi volatili de maximum 4 g/l în acid acetic, cu un conținut în fier de maximum 5 g/l, lipsit de cupru, potasiu, calciu și alți cationi.

Procedeu de obținere a acidulantului alimentar din vinasă, conform schemei tehnologice din **figura 1**, cuprinde stabilirea vinurilor – materie primă de la care se pot valorifica vinasele rezultate, pregătirea vinaselor în vederea stabilizării ce constă în recepție cantitativă și calitativă, colectarea șarjelor de vinasă rezultate în vasul de stabilizare, sulfizarea în 2...3 reprize până la umplerea vasului cu vinasă până la doza maximă de 200 mg SO₂/l administrat sub formă de SO₂ lichefiat, omogenizarea vinasei din vas urmată de controlul conținutului în SO₂ liber și total, eventuala corecție a conținutului în SO₂ până la nivelul dozei maxime, stabilizarea fizico-chimică și biologică a vinasei care include limpezire și stabilizare proteică prin bentonizare cu doze de 1,5...2,5 g/l stabilite pe bază de microteste prelabile de laborator, repaos 3...5 zile pentru sedimentarea suspensiilor, filtrare de pe sediment a vinasei limpezi, stabilizarea complexă simultană a vinasei filtrate față de casele metalice și precipitățile tartrice, cât și față de acțiunea distructivă a unor enzime, prin trecerea acesteia pe o coloană schimbătoare de ioni umplută cu rășina H-cationică indigenă tip VIONIT CS 3 ce are capacitatea de a reține eficace toți cationii existenți în compoziția sa, concentrarea vinasei stabilizate, filtrarea

vinasei concentrate cu placi filtrante sterilizante, depozitare și control senzorial și fizico-chimic al produsului finit.

Acidulantul și procedeul său de obținere prezentate în această cerere de brevet se remarcă prin unele avantaje certe:

- Produsul obținut este un acidulant alimentar natural în stare lichidă, astfel încât nu necesită o solubilizare prealabilă în vederea utilizării.
- Produsul obținut are un preț de cost scăzut deoarece vinasă – materie primă este un subprodus care actualmente nu se valorifică.
- Procedeul elaborat asigură stabilizarea fizico – chimică durabilă și stabilizarea biologică temporară a vinasei până la concentrare printr-un singur tratament prin schimb ionic cu rășină H-cationică indigenă care reține toți cationii din compoziția acesteia, astfel încât asigură simultan stabilizarea tartrică deoarece se rețin cationii de Ca^{2+} și K^+ care formează sărurile tartrice precipitabile, stabilizarea față de precipitățile ferice deoarece se rețin cationii de Fe^{2+} și Fe^{3+} care ar putea induce aceste precipitări, stabilizarea față de casa cuproasă deoarece se rețin cationii de Cu^+ și Cu^{2+} , cât și o stabilizare biologică parțială deoarece se rețin cationii de Mg^{2+} și Mn^{2+} care participă în structura a numeroase enzime semnalate în mediile vegetale.
- Procedeul elaborat nu necesită operații tehnologice de purificare a vinasei care sunt foarte costisitoare deoarece o valorifică în starea lichidă în care aceasta rezultă în urma distilării vinului.
- Procedeul elaborat permite pregătirea vinasei pentru stabilizare și concentrare prin operații tehnologice simple, eficiente și ieftine cum sunt sulfitearea, bentonizarea și filtrarea.

Având în vedere evoluția progreselor tehnico-științifice din ultima 3...4 ani, se observă că cererea de brevet menționată mai înainte prezintă anumite omisiuni, lipsuri și dezavantaje ce se referă la anumite operațiuni tehnologice, dar și la compoziția acidulantului obținut din vinasă:

- Nu precizează elemente importante din compoziția acidulantului rezultat.
- Asigură protecția vinasei până la stabilizare cu dioxid de sulf care este un gaz toxic cu acțiune iritantă asupra căilor respiratorii.
- Nu prezintă detalii tehnice importante privind o eventuală aplicare a acestui procedeu

la nivel industrial cum sunt stabilirea dozei optime de bentonită necesare stabilizării proteice și caracteristicile plăcilor filtrante care să asigure o limpiditate durabilă a vinasei până la trecerea prin coloana de schimb ionic și după concentrarea acesteia.

- Omite caracterizarea unor operațiuni importante pentru trasabilitatea produsului finit cum sunt ambalarea și marcarea, relevate în **figura 1**, dar și valorificarea acestuia.
- Nu lămurește condițiile de concentrare care să eficientizeze folosirea acidulantului rezultat.
- Nu abordează problema conservării stabilității acidulantului alimentar lichid rezultat în urma concentrării vinasei.

Având în vedere aspectele negative relevate mai înainte, se impune elaborarea unei noi cereri de brevet care să elimine omisiunile, lipsurile și dezavantajele deja menționate, astfel încât să permită îndeplinirea obiectivului propus.

Problema pe care o rezolvă invențiile revendicate se referă la obținerea unui acidulant alimentar natural în stare lichidă prin valorizarea subprodusului vinasă ca materie primă și la elaborarea unui procedeu tehnologic de obținere a acestuia mai ieftin, mai simplu și mai eficient decât alte procedee brevetate cunoscute.

Acidulant alimentar natural obținut din vinasă, conform invenției revendicate, se caracterizează prin aceea că, se prezintă ca un lichid limpede, fără sediment sau particule în suspensie, de culoare brună de diferite intensități, cu miros specific slab perceptibil și gust foarte acru, cu o densitate de minimum 1,0500 g/l, o aciditate totală de minimum 70 g/l în acid tartric și un conținut în acizi volatili de maximum 4 g/l în acid acetic, cu un conținut în fier de maximum 5 g/l, lipsit de cupru, potasiu, calciu și alți cationi, având în compoziție acizii tartric, malic, citric, succinic, lactic, acetic, alături de urme de alți acizi organici și molecule neutre de natură proteică, glucidică și lipidică, cu multiple posibilități de valorificare în industria alimentară, datorită stării sale lichide.

Procedeul de obținere a acidulantului alimentar natural din vinasă, conform invenției, înlătură inconveniențele mai sus prezentate, prin aceea că, în scopul obținerii în stare lichidă, cuprinde stabilirea vinurilor – materie primă de la care se pot valorifica vinasele rezultate ce prevede recepția, înlăturarea unor eventuale deficiențe calitative înaintea distilării ce ar putea afecta calitatea vinaselor, pregătirea vinaselor în vederea stabilizării ce constă în recepție cantitativă și calitativă, colectarea șarjelor de vinasă rezultate în

vasul de stabilizare, asigurarea simultană a protecției antioxidante și antimicrobiene în 2...3 reprize până la umplerea vasului cu vinasă prin tratament cu metabisulfid de potasiu în doză de 300...400 mg/l, omogenizarea vinasei din vas urmată de controlul conținutului în SO₂ liber și total, corecția protecției antioxidante cu un tratament cu derivați naturali din pereți celulari de drojdii autolizate degradați pe cale termoenzimatică bogați în glutatation și peptide în doză de 5 g/hl, limpezire și stabilizare proteică prin bentonizare cu doze de 1,2...1,8 g/l, repaos 3...5 zile pentru sedimentarea suspensiilor, filtrare de pe sediment a vinasei limpezite, stabilizarea complexă simultană a vinasei filtrate față de casele metalice și precipitățile tartrice, cât și față de acțiunea distructivă a unor enzime, prin trecerea acestora pe o coloana schimbatoare de ioni umplută cu rășina H-cationică indigenă tip VIONIT CS 3 ce are capacitatea de a reține eficace toți cationii existenți în compoziția sa, concentrarea vinasei stabilizate prin osmoză inversă, conservarea stabilității vinasei concentrate prin tratament cu guma arabică microgranulată de înaltă puritate în doze de 30 g/hl...50 g/hl, asociat cu omogenizare energetică, repaos de 5... 10 zile necesar excitării efectului de coloid protector al gumei arabice și afinării dinamice a constituenților prin omogenizări zilnice de 30 de minute la 100 hl produs la interval de 12 ore, filtrarea vinasei concentrate cu stabilitate durabilă și compoziție îmbogățită cu placi filtrante sterilizante, depozitare pe o durată de 10...15 zile care se asociază cu o afinare dinamică a constituenților prin omogenizare la interval de 2...3 zile cu o durată echivalentă cu 30 de minute pentru fiecare 100 hl de produs, control senzorial și fizico-chimic al produsului finit, ambalare, marcare și valorificare.

Procedeu de obținere a acidulantului alimentar natural din vinasă, conform invenției, se diferențiază net de celelalte procedee brevetate deoarece protejează și îmbogățește compoziția acestuia în compuși proteici, glucudici și lipidici prin tratamente cu derivați naturali din pereți celulari de drojdii autolizate degradați pe cale termoenzimatică bogați în glutatation și peptide și cu guma arabică microgranulată de înaltă puritate.

Avantajele acidulantului alimentar natural obținut din vinasă și ale procedurii sale de elaborare, conform invenției, se referă la următoarele elemente de noutate, originalitate și brevetabilitate:

- Produsul obținut are o compoziție cu valoare nutrițională semnificativă, ca urmare a tratamentelor cu derivați naturali din pereți celulari de drojdii autolizate degradați pe cale

termoenzimatică bogăți în glutation și peptide și respectiv cu guma arabică microgranulată de înaltă puritate, ca elemente de nouitate ale procedului elaborat, prin care această compoziție se îmbogățește în compuși proteici, glucudici și lipidici.

- Procedeu elaborat asigură valorizarea superioară a vinasei prin păstrarea și protejarea tuturor acizilor organici și a unor molecule neutre neprecipitabile de natură proteică, glucudică și lipidică din compoziția finală a acesteia.

- Procedeu elaborat înlocuiește sulfitarea printr – un tratament cu metabisulfit de potasiu asociat cu acid ascorbic care este mai puțin toxic.

- Procedeu elaborat înlocuiește corecția conținutului în SO₂ până la nivelul dozei maxime cu un tratament cu derivați naturali din pereți celulari de drojdii autolizate degradați pe cale termoenzimatică bogăți în glutation și peptide.

- Procedeu elaborat reduce dozele de bentonită necesare limpezirii și stabilizării proteice a vinasei.

- Procedeu elaborat îmbogățește compoziția vinasei în compuși proteici, glucudici și lipidici, ca urmare a tratamentelor cu derivați naturali din pereți celulari de drojdii autolizate degradați pe cale termoenzimatică bogăți în glutation și peptide și guma arabică microgranulată de înaltă puritate, astfel încât produsul final rezultat are o compoziție cu valoare nutrițională semnificativă.

- Procedeu elaborat nu generează compuși care să polueze mediul înconjurător.

- Procedeu elaborat promovează o abordare holistică care implică o valorizare completă a subprodusului vinasă.

- Figura 1 se referă la Schema tehnologică de obținere a acidulantului alimentar natural din vinasă de distilărie, conform rezultatelor unor cercetări anterioare menționate mai înainte.

- Figura 2 se referă la Schema tehnologică îmbunătățită de obținere a acidulantului alimentar natural din vinasă de distilărie, conform invenției.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției parcurgând succesiunea etapelor cu operațiunile tehnologice constitutive ce alcătuiesc procedeu elaborat. Această succesiune de etape cuprinde stabilirea vinurilor – materie primă pentru distilare, pregătirea vinasei rezultate, stabilizarea fizico-chimică și biologică a vinasei, concentrarea vinasei stabilizate, conservarea stabilității vinasei concentrate cu

depozitarea temporară asociată cu omogenizări, filtrarea finală, depozitare pentru afinare dinamică, ambalarea, marcarea și valorificarea după un prealabil control senzorial și analitic, conform schemei tehnologice din **figura 2**.

Stabilirea vinurilor – materie primă pentru distilare de la care se poate valorifica vinasa rezultată implica recepția calitativă și eliminarea unor eventuale deficiențe de natură senzorială.

- Recepția calitativă a vinului ce constă în examen senzorial riguros, control fizico-chimic: concentrație alcoolică, conținut în zaharuri, aciditate totală și volatilită.
- Eliminarea unor deficiențe calitative, care ar putea afecta însușirile olfacto-gustative ale vinasei rezultate în urma distilării vinului, prin mijloace simple precum cleire mixtă cu tanin și gelatină, bentonizare, sulfitare, tratament cu cărbune activ sau respectând anumite instrucțiuni tehnologice menționate în **tabelul 1**.

Pregătirea vinasei în vederea stabilizării, se impune a fi realizată cu maximă operativitate. Vinasa este un mediu lichid foarte susceptibil la degradări biologice, ca urmare a posibilei prezențe în compoziția sa a unui conținut redus în zaharuri reziduale, alături de surse de azot, fosfor și anumite săruri minerale. Constă în colectarea vinasei în vasul de stabilizare urmată de recepția sa cantitativă și protecția sa antioxidantă și antimicrobiană simultană urmată de un tratament antioxidant de completare.

- Colectarea vinasei este asigurată prin transvazarea acesteia în mai multe reprize în vasul de stabilizare. Acest vas este un recipient din oțel inoxidabil dotat cu toate accesoriile necesare cum sunt grila de nivel destinată verificării volumului de vinasă, robinetul de prelevare a mostrelor, trapa de evacuare a sedimentului, gura de alimentare și altele elemente. Foarte importantă este și geometria recipientului exprimată prin valoarea raportului înălțime/diametru care nu ar trebui să depășească 1,5 deoarece aceasta trebuie să faciliteze omogenizarea șarjelor de vinasă, cât și precipitarea suspensiilor formate în urma tratamentelor de limpezire și stabilizare a acesteia. Pregătirea circuitului de transvazare a vinasei constă într-o igienizare prealabilă a circuitului de absorbție și refulare a pompei cu care se realizează operațiunea respectivă prin aburire, apoi spălare cu soluție apoasă 1 % acid citric și clătire cu apă rece.

- Recepția cantitativă a vinasei se face la finalul umplerii recipientului cu vinasa –

Tabelul 1

Unele deficiențe admise vinurilor destinate industrializării prin distilare
care să permită valorificarea vinasei rezultate

Denumirea deficienței	Factorul limitativ ales		Existența posibilității de:		Observații asupra factorului limitativ
	Denumire, exprimare UM	Valoare maximă admisă	Scădere a acidității fixe	Creștere a acidității volatile	
Floarea vinului	Aciditate volatilă CH ₃ COOH, g/l	2	-	X	Funcție de dotarea instalației și modul de dirijare a procedurii
Otețirea vinului	Aciditate volatilă CH ₃ COOH, g/l	2	-	X	Funcție de dotarea instalației și modul de dirijare a procedurii
Degradarea acidului tartric sau fermentația propionică a vinului	Aciditate volatilă CH ₃ COOH, g/l: -vinuri albe seci -vinuri roșii seci	1,15 1,5	X X	X X	Valorile corespund unei transformări a acidului tartric, în cursul degradării ce nu va depăși 0,2 g/l
Degradarea glicerolului sau amăreala vinului	Aciditate volatilă CH ₃ COOH, g/l	1,5	-	X	În distilatul obținut, acroleina se separă în frunți la 52 °C
Băloșirea vinului	Zaharuri reducătoare, g/l	5	-	-	Stadiul avansat facilitează degradarea acidului tartric și a glicerolului
Manitarea vinului	pH	3,5	-	-	Vinasa rezultată este improprie scopului propus, atunci când este profund afectată compoziția vinului ce urmează a se distila
Borșirea vinului	Zaharuri reducătoare, g/l	5	-	-	-

materie primă după o omogenizare prealabilă a vasului prin remontaj în circuit închis cu aceeași pompă cu care se asigură transvazarea acesteia.

- Protecția antioxidantă și antimicrobiană simultană a vinasei este asigurată prin tratament cu metabisulfid de potasiu care înlocuiește sulfitarea acesteia deoarece este mai puțin toxic pentru operator și la fel de eficient.

Metabisulfitul de potasiu, K₂ S₂ O₅, se găsește sub formă de pudră albă fină sau cristale mari incolore, dure și lucioase. Are o puritate de minim 99 %, o concentrație în SO₂ de minim 56 % care în practică se aproximează la 50 % și este solubil în apă în proporție de 45 g la 100 ml. Este higroscopic, iar în prezența oxigenului din aer se oxidează în sulfat, astfel încât trebuie păstrat în ambalaje închise într-un loc ferit de umiditate și de

lumina solară. În contact cu acizii din must, H₂R, metabisulfitul de potasiu pune în libertate dioxidul de sulf și o sare de potasiu, K₂R :



Metabisulfitul de potasiu exercită o acțiune sinergică cu multiplu efect antiseptic, antioxidant și antioxidazic asupra vinasei tratate. Se poate utiliza prin dizolvare direct în puțină vinasă sau în apă la 40 °C când se solubilizează mai rapid, iar agitarea suspensiei rezultate grăbește solvirea sa. Folosirea SO₂ sub formă de metabisulfit de potasiu este comodă, precisă și nu necesită aparatură specială pentru dozare. Scopul tratamentului este asigurarea stabilității biologice temporare a vinasei pe durata stabilizării sale până la etapa de concentrare a acesteia. O soluție apoasă 10 % metabisulfit de potasiu este similară cu o soluție apoasă de 5 % SO₂. În aceste condiții, se recomandă administrarea de metabisulfit de potasiu până la un nivel de maximum 400 mg/l vinasă, repartizat în 2...3 reprize, astfel încât cantitățile respective să asigure protecția șarjelor celectate până la umplerea vasului. Prezența potasiului în compoziția metabisulfitului de potasiu favorizează precipitarea sărurilor tartrice, care este un dezavantaj major în cazul valorizării vinasei, însă pierderea este totuși nesemnificativă, putând fi compensată ușor printr-o concentrare ulterioară eficientă.

Omogenizarea vinasei protejată antioxidant și antimicrobian se asigură cu mijloacele tehnice din dotare, dintre care unele au fost deja menționate mai înainte. După omogenizare se verifică nivelul conținutului în SO₂ liber și total.

- Tratament antioxidant de completare cu derivați naturali din pereți celulari de drojdii autolizate degradați pe cale termoenzimatică bogați în glutatation și peptide înlocuiește o eventuală corecție a conținutului de dioxid de sulf atunci când cantitatea pierdută prin oxidare este prea mare. Dioxidul de sulf lichefiat poate fi înlocuit cu glutatationul din derivații naturali menționați mai înainte deoarece este un antioxidant de 3...4 ori mai puternic. Mecanismul de acțiune al glutatationului din acești derivați naturali este asemănător cu cel al dioxidului de sulf, bazându – se pe reactivitatea crescută a ionilor de sulf din molecula sa care sunt capabili să blocheze oxigenul din aer. Doza de glutatation de 15 mg/l, echivalentă cu cea de dioxid de sulf lichefiat destinată unei eventuale corecții provine prin administrarea în vinasă a unei doze recomandate de 5 g/hl de derivați naturali din pereți celulari de drojdii autolizate degradați pe cale

termoenzimatică. Acești derivați sunt bogați în glutatation și peptide care sunt complet solubili în vinasă dar și în alți compuși insolubili în aceasta, astfel încât vor precipita. Se prezintă sub formă de pudră de culoare albă sau bej, inodoră, cu un conținut în cenușă obținut după o incinerare la 550...600 °C sub 8 %, un conținut în azot situat între 5 și 75 g/kg și un conținut în manoză de minim 70 % raportat la cantitatea de polizaharide totale, fiind solubilă în apă și insolubilă în acool etilic pur. Cantitatea calculată în funcție de doza stabilită se administrează sub formă de suspensie apoasă omogenă. Această suspensie se prepară prin solubilizarea progresivă a cantității stabilite în apă potabilă lipsită de clor, sub permanentă omogenizare cu o baghetă curată de lemn. După finalizarea administrării suspensiei apoase omogene, recipientul cu vinasă tratată se omogenizează conform metodologiei în sine cunoscute. Glutatationul și unele peptide și compuși lipidici, fiind complet solubili în vinasă, rămân în compoziția acesteia pe care o protejază antioxidant și o îmbogățesc. Pe lângă efectul antioxidant puternic, acești derivați îmbogățesc compoziția vinasei prin compușii solubili de natură proteică, glucidică și lipidică pe care îi cedează și contribuie la limpezirea acesteia prin compușii insolubili care antrenează suspensiile către fundul recipientului, facilitând acțiunea ulterioară a bentonitei.

Stabilizarea fizico-chimică și biologică a vinasei cuprinde limpezirea și stabilizarea proteică, repaos 3...5 zile necesar sedimentării suspensiilor, filtrarea de pe sediment și stabilizarea metalică și tartrică simultan cu stabilizarea biologică parțială a vinasei filtrate.

- Limpezirea și stabilizarea proteică a vinasei este asigurată prin tratament cu bentonită. Doza optimă de bentonită care asigură eficacitatea tratamentului se stabilește pe bază de microprobe prelabile efectuate în laborator. De regulă, aceste doze sunt cuprinse între 1,5 și 2,5 g/l, însă tratamentul prelabil cu derivați naturali din pereți celulari de drojdii autolizate degradați pe cale termoenzimatică bogați în glutatation și peptide care antrenează o parte din suspensii poate reduce această doză la 1,2... 1,8 g/hl. Gelul de bentonită se prepară conform metodologiei în sine cunoscute, după care se administrează în șuviță subțire în vasul cu vinasă destinat tratamentului, sub permanentă omogenizare în absența oxigenului din aer, folosind mijloacele tehnice existente în dotare. Omogenizarea se continuă până când întregul volum de vinasă

bentonizată are o densitate aproape identică atât la partea superioară cât și la cea inferioară a recipientului.

- Separarea vinasei limpezite de pe sediment se aplică după un repaos 3...5 zile necesar sedimentării suspensiilor formate prin adsorbția particulelor de turbureală pe suprafața particulelor de bentonită.

- Filtrarea vinasei limpezite este asigurată cu plăci filtrante adecvate cu greutatea specifică cuprinsă între 950 și 1100 g/m², grosimea cuprinsă între 3,3 și 3,6 mm și o permeabilitate exprimată în l/min x m² cuprinsă între 300 și 600. Operațiunea se execută în condițiile în sine cunoscute, verificându-se periodic diferența de presiune semnalată între intrarea și ieșirea din filtru care nu trebuie să depășească 0,2 – 0,3 bari. În aceste condiții, se asigură umplerea perfectă a filtrului și o repartiție omogenă a debitelor între toate plăcile filtrului.

- Stabilizarea față de casele metalice și față de precipitățile tartrice simultan cu asigurarea unei stabilități biologice temporare se realizează prin trecerea vinasei filtrate pe o coloană schimbătoare de ioni, asemănătoare cu cele folosite la dedurizarea apei. Coloana de schimb ionic poate fi umplută cu H-cationit puternic acid indigen tip VIONIT CS 3 care este o rășină capabilă să rețină în mod eficace toți cationii din vinasa filtrată. Înainte de utilizare rășinile schimbătoare de ioni se spală de mai multe ori cu apă dedurizată, în vederea îndepărtării eventualelor reziduuri solubile, după care se activează. În cazul cationilor activarea constă în tratarea cu o soluție H₂SO₄ 2 n sau cu o soluție HCl 2 n, urmată de spălări repetate cu apă dedurizată, tratare cu o soluție NaOH 1,5 n și din nou spălări cu apă dedurizată. Procesele de schimb ionic efectuate în soluții cu mai mulți cationi cum este cazul vinasei filtrate, în prezența unui schimbător având un singur ion de schimb cum este H-cationitul, decurg în mod diferit, în funcție de capacitatea acestuia de a reține în mod preferențial pe unul din cationii respectivi față de restul celorlalți cationi din compoziția acesteia. Experimentele la nivel industrial au arătat că rășinile cationitice rețin întâi fierul și apoi restul cationilor, iar aproape de stadiul de saturare, denumit „prag critic”, cedează întâi fierul, apoi calciul și restul cationilor (*Schimbul ionic în chimia și tehnologia alimentară*, Editura Tehnică, București, 1966, Autor: Ionescu, T.). Momentul atingerii „pragului critic”, se determină prin identificarea prezenței ionilor de fier în eluate. O metodă rapidă constă în reacția de culoare cu

sulfocianura de potasiu care, în mediul acid al eluatului, produce o colorație roșu-carmin atunci când acest eluat conține ioni de fier. Stabilizarea prin schimb ionic cu rășină H-cationică indigenă VIONIT CS 3 care reține toți cationii din vinasă asigură:

- Stabilizarea tartrică a vinasei filtrate prin reținerea cationilor Ca^{2+} și K^+ , astfel încât nu mai este posibilă formarea principalelor săruri tartrice, tartratul acid de potasiu și tartratul neutru de calciu, răspunzătoare de precipitățile tartrice.
- Stabilizarea vinasei filtrate față de precipitățile ferice prin reținerea cationilor Fe^{2+} și Fe^{3+} , astfel încât nu mai este posibilă formarea sărurilor ferice precipitabile.
- Stabilizarea vinasei filtrate față de casa cuproasă prin reținerea cationilor Cu^+ și Cu^{2+} , astfel încât nu mai este posibilă formarea sărurilor precipitabile de cupru.
- Stabilizarea biologică parțială a vinasei filtrate prin reținerea cationilor Mg^{2+} , Mn^{2+} și a altor cationi, astfel încât se destabilizează sistemele enzimatică răspunzătoare de o potențială instabilitate biologică care au în structura lor cationii respectivi.

Eta tehnologică a concentrării vinasei stabilizate urmărește creșterea conținutului său în acizi organici naturali și în compuși neprecipitabili neutri de natură proteică, glucidică și lipidică și cuprinde vehicularea acestora în recipientul tampon de concentrare, urmată de concentrarea propriu-zisă.

- Vehicularea vinasei stabilizate în recipientul tampon de concentrare se asigură printr-un circuit de pompare igienizat în prealabil. Se recomandă ca recipientul tampon să fie confecționat din oțel inoxidabil și dotat cu toate accesoriile necesare, în sine cunoscute. Igienizarea circuitului de pompare a vinasei stabilizate este asigurată printr-o tehnică în sine cunoscută ce se finalizează cu un control microbiologic al ultimei ape de clătire.
- Concentrarea propriu-zisă a vinasei stabilizate se poate realiza în orice instalație de concentrare a mustului de struguri sau a sucului de roșii. Transportul vinasei concentrate, înainte și după efectuarea operațiunii, este asigurat cu autocisterne destinate lichidelor alimentare. Are ca scop eliminarea apei din vinasă stabilizată în proporție de circa 90 %. Operațiunea se poate realiza în instalația de termoconcentrare sau concentrare prin evaporare, existentă în dotarea tehnică. De regulă, termoconcentrarea se poate realiza în instalația care utilizează aburul sau apa caldă și funcționează la presiune normală sau la o ușoară subpresiune. O concentrare eficientă

se realizează atunci când procesul are loc sub vid sau când se folosesc instalații cu triplu efect și termocompresiune ce realizează o evaporare maximă a apei în sistem pelicular. Totuși, concentrarea vinasei stabilizate pe cale termică implică consumuri semnificative de energie care generează costuri ridicate.

Actualmente se recomandă concentrarea prin osmoză inversă care este un procedeu inovativ și avantajos („L'osmose inverse en oenologie”, *Bulletin de l' OIV*, 701-702, 519-537, 1989, Autori: Cuenat Ph. ș.a.; „Autoenrichissement du moût par osmose inverse”, *Bulletin de l' OIV*, 721-722, 189-210, 1991, Autor: Berger J.L.) deoarece este admis de reglementările actuale ale OIV la concentrarea vinasei, este un procedeu simplu, ușor de aplicat și foarte eficient, asigură concentrarea la temperatura mediului ambiant fără ai schimba starea de agregare, respectă calitățile senzoriale ale produsului supus tratamentului și nu afectează mediul înconjurător. Achiziționarea unei instalații de osmoză inversă, denumită osmozor, dotată cu membrane de separare de ultimă generație cu logevitate crescută, alcătuite din straturi cu dublă spațiere, este oportună deoarece are un câmp larg de aplicații tehnologice ce cuprind operațiuni de concentrare, dezalcoolizare și reducere a acidității volatile, oferă o reală diversitate în alegerea parametrilor supuși concentrării cum ar fi concentrarea acidului malic și a etanolului sau păstrarea conținuturilor inițiale ale acestor constituenți. Concentrarea prin osmoză inversă se realizează conform instrucțiunilor tehnologice în sine cunoscute oferite de furnizorul osmozorului respectiv.

Conservarea stabilității vinasei concentrate este asigurată prin tratament cu guma arabică microgranulată de înaltă puritate. Acest adjuvant natural este un polizaharid cu o compoziție complexă, care mai conține zaharuri simple, alături de concentrații foarte reduse de proteine și săruri minerale.

- Mecanismul său de acțiune se bazează pe efectul puternic de coloid protector care nu mai permite precipitarea unor substanțe naturale ce vor îmbogăți compoziția vinasei.
- Guma arabică microgranulată de înaltă puritate este inodoră, cu o culoare gălbuie, cu o putere rotatorie specifică măsurată la 589 nm raportată la o soluție de 1g/ml pentru o lungime de 1 dm la 20 °C < 34°, un pH = 5 la o concentrație de 100 g/l și la 20 °C, o densitate relativă de circa 1,4 g/cm³, o solubilitate în apă la 20 °C de circa 500 g/l, insolubilă în alcool etilic pur, cu o temperatură de descompunere de 90...95 °C și cu

dimensiunea medie a particulelor < 0,40 mm.

- În cazul tratării vinasei concentrate, se recomandă doze de 30 g/hl...50 g/hl, stabilite pe bază de microteste prealabile de laborator. În vederea administrării, cantitatea stabilită de gumă arabică microgranulată de înaltă puritate se plasează într-o găleată curată din PVC și se solubilizează progresiv turnând în șuvită subțire un volum suficient de apă demineralizată și amestecând în permanență cu o baghetă curată de lemn până când se obține o suspensie apoasă omogenă.

- Operațiunea de omogenizare energetică este obligatorie. Durata acesteia trebuie prelungită până când valorile densității la părțile superioară și inferioară ale vasului cu vinasa concentrată tratată sunt sensibil egale. Se execută fie cu agitator mecanic din oțel inoxidabil acționat electric, fie prin remontaj în circuit închis cu o pompă igienizată în prealabil.

- În scopul asigurării eficacității tratamentului cu guma arabică microgranulată de înaltă puritate se recomandă un repaos de 5...10 zile necesar exrcitării efectului de coloid protector al gumei arabice și al afinării dinamice a constituenților din compoziția vinasei concentrate tratate prin omogenizări zilnice de 30 de minute la 100 hl produs, efectuate la un interval de 12 ore. Durata de omogenizare de 30 de minute la 100 hl produs asigură parcurgerea cel puțin o dată a circuitului de omogenizare de către întregul volum de vinasa concentrată tratată din recipientul respectiv.

Filtrarea finală a vinasei concentrare stabilizate în vederea obținerii produsului finit se realizează cu plăci sterilizante cu o greutate specifică cuprinsă între 1300 și 1450 g/m², o grosime cuprinsă între 3,4 și 3,6 mm și o permeabilitate exprimată în l/min x m² cuprinsă între 40 și 70. Efectuarea operațiunii de filtrare se realizează după o metodologie în sine cunoscută, cu mențiunea că diferența de presiune în cursul procesului nu trebuie să depășească niciodată limita critică de 0,2...0,3 bari între intrarea și ieșirea din filtru. În aceste condiții, se asigură umplerea perfectă a filtrului și o repartiție omogenă a debitelor între toate plăcile filtrului. Produsul finit rezultat este un acidulant alimentar natural lichid provenit din vinasă.

Depozitare temporară a vinasei concentrate stabilizate și filtrate are ca scop înfrățirea sau afinarea dinamică ce constă în amestecarea intimă a tuturor componentelor din compoziția acesteia. Are o durată de 10...15 zile. La un interval de 2...3 zile se poate

aplica o singură omogenizare cu o durată echivalentă cu 30 de minute pentru fiecare 100 hl de produs. La finalul perioadei de depozitate temporară se verifică starea de limpiditate a vinasei concentrate pe întreaga înălțime a recipientului de depozitare prin examinarea vizuală de mostre prelevate din diferite straturi.

Etapa tehnologică a ambalării și valorificării acidulantului alimentar natural lichid provenit din vinasă cuprinde controlul senzorial și analitic final, ambalarea în recipiente adecvate, marcarea recipientelor și valorificarea.

Controlul senzorial și analitic final al produsului finit este imperios necesar înainte de ambalare. La controlul senzorial trebuie să se constate că produsul finit se prezintă ca un lichid limpede, fără sediment sau particule în suspensie, cu o culoare brună de diferite intensități, cu miros specific slab perceptibil și gust foarte acru. La rândul său, controlul analitic trebuie să constate că produsul finit se caracterizează printr – o densitate de minimum 1,0050 g/l, o aciditate totală de minimum 70 g/l în acid tartric, o aciditate volatilă de maximum 4 g/l în acid acetic, un conținut în fier de maximum 5 g/l, prin absența cuprului, potasiului, calciului și a altor cationi și prin prezența în compoziție a acizilor tartric, malic, citric, succinic, lactic, acetic, alături de urme de alți acizi organici, dar și de molecule neutre neprecipitabile de natură proteică, lipidică și glucidică. Caracteristicile fizico-chimice ale acidulanților naturali alimentari obținuți din vinase sunt redate în **tabelul 3**.

- Ambalarea produsului finit necesită recipiente cu o capacitate volumică de cel puțin 100 l. Aceștia pot fi confecționați din policlorură de vinil de uz alimentar. Umplerea recipientelor cu produs finit se face prin pompare. Controlul umplerii este asigurat prin cântărire, ținând cont și de densitatea produsului finit. Termenul de valabilitate este de minim 6 luni, în condiții de depozitare în localuri bine ventilate și corect igienizate, ferite de lumina solară, cu o temperatură de maxim 20 °C și o umiditate relativă a aerului de maxim 75 %.

- Marcarea recipientelor are rolul de a asigura trasabilitatea produsului finit. Constă în precizarea numărului lotului, a datei de umpere, a termenului de valabilitate, a condițiilor de depozitare și a principalilor parametri cum sunt densitatea, aciditatea totală și conținutul în fier.

Valorificarea produsului finit este posibilă în diverse sectoare ale industriei alimentare, având în vedere starea sa lichidă. În acest context, se poate folosi la prepararea unor băuturi răcoritoare, a bomboanelor și a unor produse de cofetărie și patiserie. Prin compoziția sa, acidulantul rezultat poate acționa ca un agent de aromatizare deoarece accentuează anumite senzații gustative agreabile și le poate atenua pe cele dezagreabile, poate fi folosit la prepararea saramurilor deoarece manifestă o capacitate de conservare semnificativă, prevenind alterarea prematură a murăturilor, poate fi un ameliorator al însușirilor reologice ale aluaturilor, influențând favorabil forma și textura produselor de panificație, iar în gastronomie poate fi util la acrirea ciorbilor, la prepararea unor sosuri, salate sau chiar a unor preparate culinare.

Se dă, în continuare, un exemplu de calcul privind realizarea invenției, având în vedere toate operațiunile cuprinse în etapele fluxului tehnologic, începând de la vinasă brută – materie primă caracterizată în **tabelul 2** și până la obținerea produsului finit caracterizat în **tabelul 3**.

Tabelul 2
Valori ale unor caracteristici fizico-chimice ale loturilor de vinasă utilizate și ale vinurilor din care au provenit

Caracteristici fizico-chimice realizate	Metoda de analiză	Lotul 1		Lotul 2	
		Vin	Vinasă	Vin	Vinasă
Densitate la 20 °C, g/cm ³	STAS 6182/8-71	0,9902	1,0067	0,9989	1,0094
Alcool etilic, % volume	STAS 6182/6-70	7,31	0,76	9,35	0,12
Zaharuri reducătoare, g/l	STAS 6182/18-81	1,7	1,4	2,3	2,1
Aciditate totală, g/l acid tartric	STAS 6182/1-79	7,22	9,80	5,62	6,46
Aciditate volatilă, g/l acid acetic	STAS 6182/2-86	4,89	2,76	1,41	1,20
Extract nereducător, g/l	STAS 6182/9-71	24,9	18,7	27,7	22,7
Dioxid de sulf liber/total, mg/l	STAS 6182/13-72	0/115	0/8	10/107	0/5
Potasiu, mg/l	STAS 6182/30-74	255	325	190	245
Calciu, mg/l	STAS 6182/32-74	85	98	114	132
Fier, mg/l	STAS 6182/10-71	17	29	14	26
Cupru, mg/l	STAS 6182/19-81	-	-	0,7	0,9
pH	STAS 6182/14-72	3,47	3,12	3,53	3,43

Se procedează conform schemei tehnologice din **figurile 1 sau 2**, aplicându-se prevederile Ordinului nr. 218 al MADR privind scăzămintele pentru diversele operațiuni tehnologice:

1. Transvazare vinasă brută în vederea constituirii lotului:

$$1.000 \text{ l} \times 0,07 \% = 0,7 \text{ l}; 1000 \text{ l} - 0,7 \text{ l} = 999,3 \text{ l}.$$

Tabelul 3

**Valori ale unor caracteristici fizico-chimice și parametrii specifici
acidulanților obținuți din vinasele industriale**

Caracteristici fizico-chimice și parametrii analizați	Acidulant 1	Acidulant 2
Densitate la 20 °C g/cm ³	1,0544	1,0540
Aciditate totală, g/l acid tartric	74,88	71,53
Aciditate volatilă, g/l acid acetic	3,47	2,93
pH	1,6	1,7
Fier, mg/l	4,3	3,7
Cupru, mg/l	lipsă	lipsă
Potasiu, mg/l	lipsă	lipsă
Calciu, mg/l	lipsă	lipsă

2. Bentonizare vinasă brută:

999,3 l x 1,5 g/l \cong 1500 g bentonită, adică circa 1,5 kg bentonită.

- Preparare bentogel: 1,5 kg bentonită + 13,5 l apă = 15 l bentogel;
- Debitare la preparare bentogel: 13,5 l apă în 1012,8 litri vinasă amestecată cu bentogel;

- Scăzăminte la bentonizare: 1012,8 l x 0,14 % \cong 1,4 l; 1012,8 l - 1,4 l = 1011,4 l;

- Sediment rămas după bentonizare: 1011,4 l x 1,8 % = 18,2 l; 1011,4 l - 18,2 l = 993,2 l.

3. Filtrare vinasă limpezită: 993,2 l x 0,15 % \cong 1,5 l; 993,2 l - 1,5 l = 991,7 l.

4. Transvazare vinasă filtrată la stabilizare prin schimb ionic:

991,7 l x 0,07 % \cong 0,7 l; 991,7 l - 0,7 l = 991 l.

5. Pierderi tehnologice la realizarea schimbului ionic:

991 l x 10 % = 99,1 litri; 991 l - 99,1 = 891,9 l.

6. Transvazare vinasă stabilizată la încărcare autocisternă pentru concentrare:

891,9 l x 0,07 % \cong 0,7 l; 891,9 l - 0,7 l = 891,2 l.

7. Transvazare vinasă stabilizată la descărcare vas tampon concentrare:

891,2 l x 0,07 % \cong 0,7 l; 891,2 l - 0,7 l = 890,5 l.

8. Pierderi tehnologice la concentrare vinasă stabilizată:

890,5 l x 1 % \cong 8,9 l; 890,5 l - 8,9 l = 881,6 l.

9. Apă eliminată în timpul concentrării:

881,6 l x 90 % \cong 793,4 l; 881,6 l - 793,4 l = 88,2 l.

10. Transvazare vinasă concentrată la încărcare:

88,2 l x 0,145 % \cong 0,1 l; 88,2 l - 0,1 l = 88,1 l.

11. Transvazare vinasă concentrată la descărcare:

$$88,1 \text{ l} \times 0,145 \% \cong 0,1 \text{ l}; 88,1 \text{ l} - 0,1 \text{ l} = 88 \text{ l}.$$

12. Filtrare finală vinasă concentrată:

$$88 \text{ l} \times 0,12 \% \cong 0,1 \text{ l}; 88 \text{ l} - 0,1 \text{ l} = 87,9 \text{ l}.$$

13. Transvazare la ambalare produs finit:

$$87,9 \text{ l} \times 0,145 \% \cong 0,1 \text{ l}; 87,9 \text{ l} - 0,1 \text{ l} = 87,8 \text{ l}.$$

Conform calculelor de bilanț de materiale prezentate mai sus rezultă că din 1000 l vinasă brută se obțin 87,8 l produs finit sub formă de acidulat alimentar natural, 18,2 l sediment ce include și bentonita, 114,1 l pierderi tehnologice și 793,4 l apă eliminată. În scopul de a oferi cât mai multe informații referitoare la modul de realizare a invenției, în **tabelul 4** sunt prezentate consumurile specifice de materiale auxiliare.

Tabelul 4
Consumul specific de materiale auxiliare necesare
la procesarea a 1000 litri vinasă brută

Materialul consumat	Consumul specific	U/M
Metabisulfid de potasiu	0,4	kg/1000 litri
Bentonită	1,5	kg/1000 litri
Derivați de drojii	0,05	kg/1000 litri
Plăci filtrare limpezire	12	buc/1000 litri
Hidroxid de sodiu	0,0015	kg/1000 litri
Acid sulfuric	0,0025	kg/1000 litri
Acid clorhidric	0,7	kg/1000 litri
Rășina VIONIT CS 3	0,023	kg/1000 litri
Gumă arabică microgranulată	0,5	kg/1000 litri
Plăci filtrante produs finit	5	buc/1000 litri
Fosfat trisodic	0,4	kg/1000 litri
Etichete	20	buc/1000 litri
Pastă de lipit etichete	0,02	kg/1000 litri

Revendicări

1. Acidulant alimentar natural obținut din vinasă, caracterizat prin aceea că, se prezintă ca un lichid limpede, fără sediment sau particule în suspensie, de culoare brună de diferite intensități, cu miros specific slab perceptibil și gust foarte acru, cu o densitate de minimum 1,0500 g/l, o aciditate totală de minimum 70 g/l în acid tartric și un conținut în acizi volatili de maximum 4 g/l în acid acetic, cu un conținut în fier de maximum 5 g/l, lipsit de cupru, potasiu, calciu și alți cationi, având în compoziție acizii tartric, malic, citric, succinic, lactic, acetic, alături de urme de alți acizi organici și molecule neutre de natură proteică, glucidică și lipidică, cu multiple posibilități de valorificare în industria alimentară, datorită stării sale lichide.

2. Procedeu de obținere a acidulantului alimentar natural din vinasă, conform revendicării 1, cuprinde stabilirea vinurilor – materie primă de la care se pot valorifica vinasele rezultate ce prevede recepția, înlăturarea unor eventuale deficiențe calitative înaintea distilării ce ar putea afecta calitatea vinaselor, pregătirea vinaselor în vederea stabilizării ce constă în recepție cantitativă și calitativă, colectarea șarjelor de vinasă rezultate în vasul de stabilizare, asigurarea simultană a protecției antioxidante și antimicrobiene în 2...3 reprize până la umplerea vasului cu vinasă prin tratament cu metabisulfid de potasiu în doză de 300...400 mg/l, omogenizarea vinasei din vas urmată de controlul conținutului în SO₂ liber și total, corecția protecției antioxidante cu un tratament cu derivați naturali din pereți celulari de drojdii autolizate degradați pe cale termoenzimatică bogați în glutatone și peptide în doză de 5 g/hl, limpezire și stabilizare proteică prin bentonizare cu doze de 1,2...1,8 g/l, repaos 3...5 zile pentru sedimentarea suspensiilor, filtrare de pe sediment a vinasei limpezite, stabilizarea complexă simultană a vinasei filtrate față de casele metalice și precipitățile tartrice, cât și față de acțiunea distructivă a unor enzime, prin trecerea acestora pe o coloană schimbătoare de ioni umplută cu rășina H-cationică indigenă tip VIONIT CS 3 ce are capacitatea de a reține eficiente toți cationii existenți în compoziția sa, concentrarea vinasei stabilizate prin osmoză inversă, conservarea stabilității vinasei concentrate prin tratament cu guma arabică microgranulată de înaltă puritate în doze de 30 g/hl...50 g/hl, asociat cu omogenizare energetică, repaos de 5... 10 zile necesar excitării efectului de coloid protector al gumei arabice și afinării dinamice a constituenților prin omogenizări zilnice

de 30 de minute la 100 hl produs la interval de 12 ore, filtrarea vinasei concentrate cu stabilitate durabilă și compoziție îmbogățită cu placi filtrante sterilizante, depozitare pe o durată de 10...15 zile care se asociază cu o afinare dinamice a constituenților prin omogenizare la interval de 2...3 zile cu o durată echivalentă cu 30 de minute pentru fiecare 100 hl de produs, control senzorial și fizico-chimic al produsului finit, ambalare, marcare și valorificare.

3. Procedeu de obținere a acidulantului alimentar natural din vinasă, conform revendicării 2, se diferențiază net de celelalte procedee brevetate deoarece protejează și îmbogățește compoziția acestuia în compuși proteici, glucudici și lipidici prin tratamente cu derivați naturali din pereți celulari de drojdii autolizate degradați pe cale termoenzimatică bogăți în glutatation și peptide și cu guma arabică microgranulată de înaltă puritate.

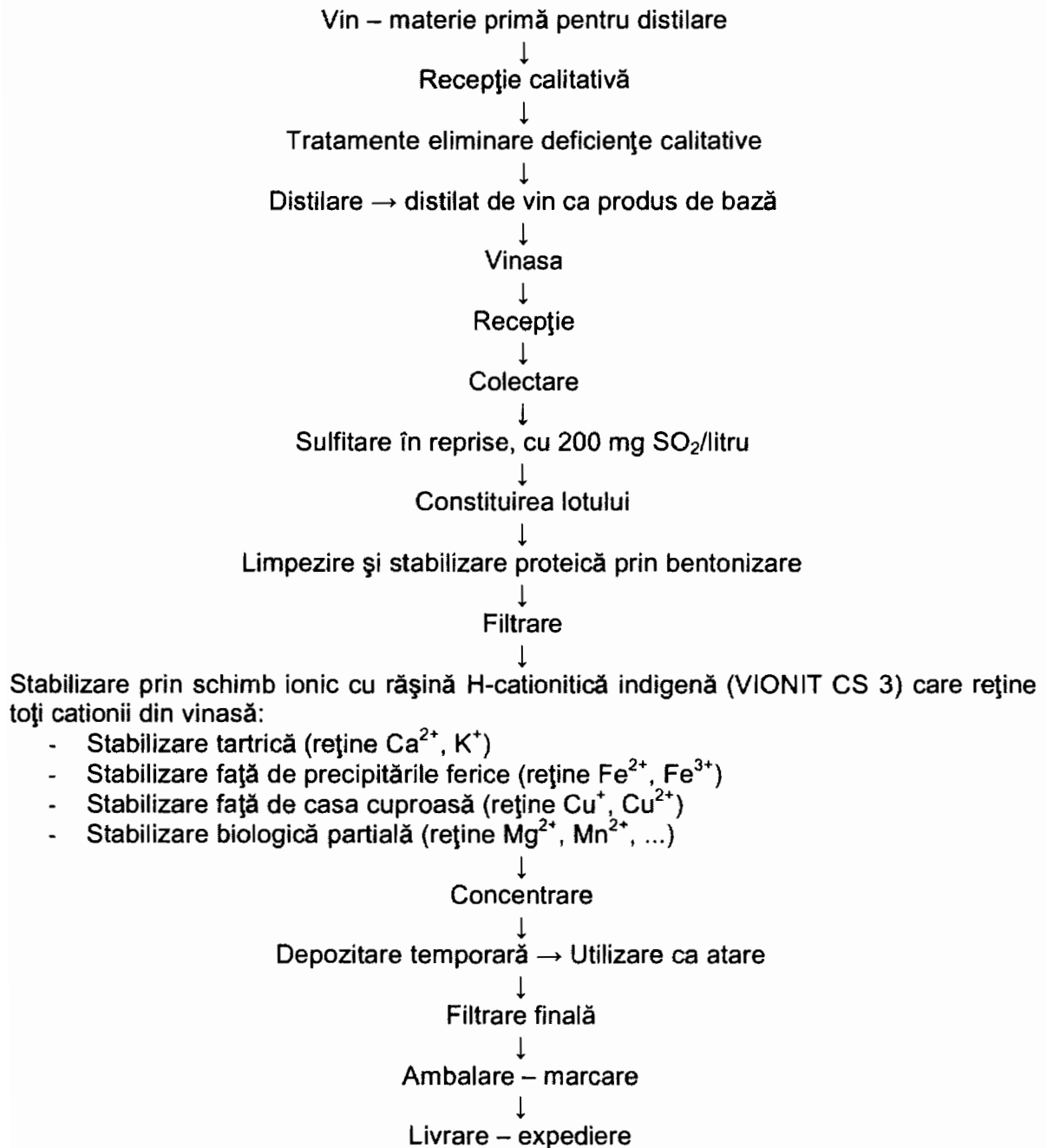


Fig. 1 – Schema tehnologică de obținere a acidulantului alimentar natural din vinasă de distilărie (Croitoru C., 2012)

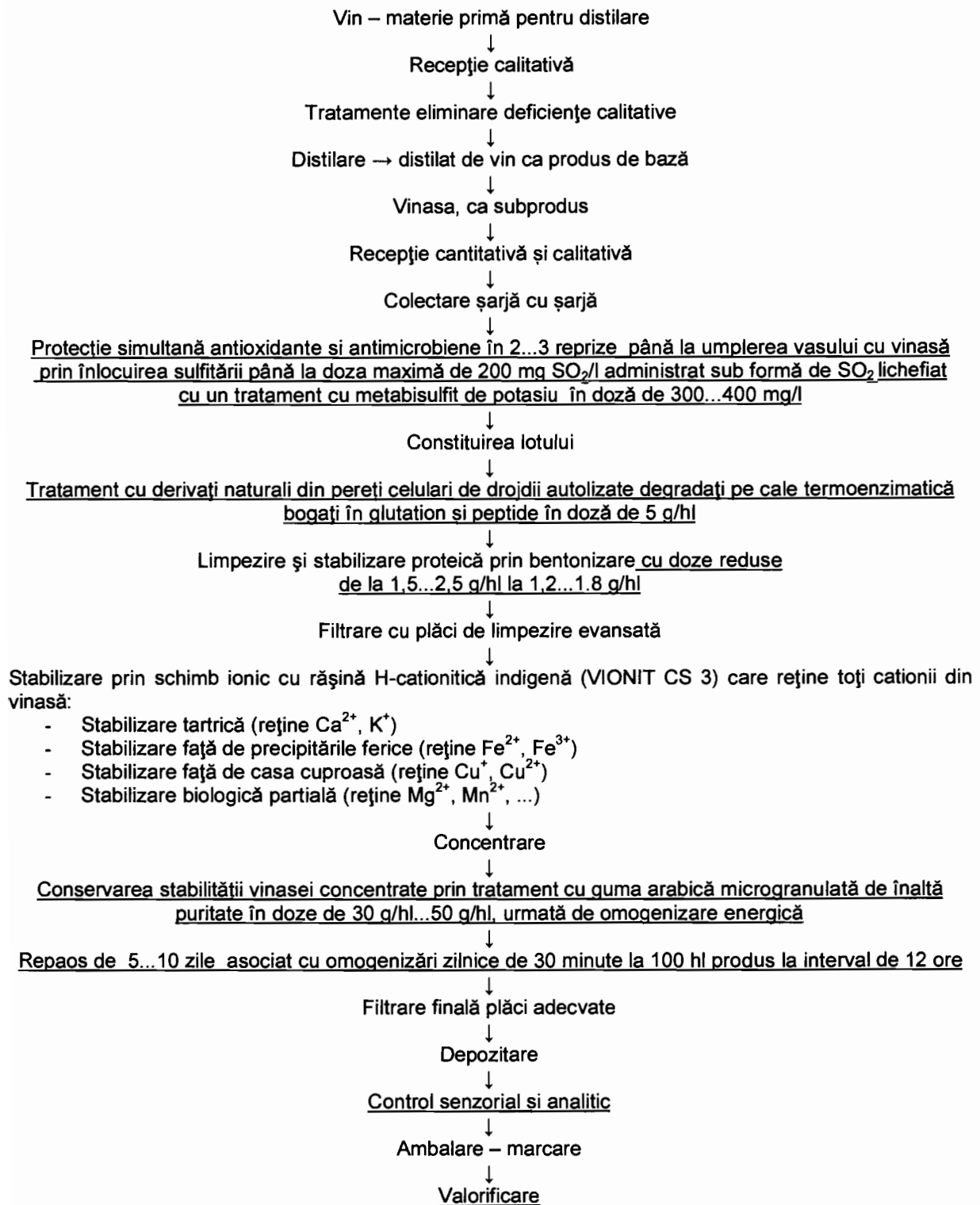


Fig. 2 – Schema tehnologică îmbunătățită de obținere a unui acidulant alimentar natural din vinasă de distilărie, conform invenției