



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2020 00602

(22) Data de depozit: 24/09/2020

(41) Data publicării cererii:
30/03/2022 BOPI nr. 3/2022

(71) Solicitant:
• UTCHIM S.R.L., STR.BUDA, NR.12,
RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO

(72) Inventatori:
• VAGNER IRINA-MONICA,
STR.REGINA MARIA, NR.4, BL.COZIA,
SC.D, AP.15, RÂMNICU VÂLCEA, VL, RO;

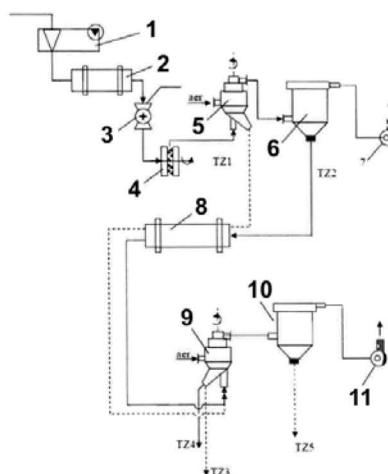
• MIU ION, STR.ALEXANDRU IOAN CUZA,
NR.198, OCNELE MARI, VL, RO;
• CADAR OANA - ALINA, STR.OAȘULUI,
NR.340M, CLUJ - NAPOCA, CJ, RO;
• SENILA MARIN, STR. GRIGORE
ALEXANDRESCU, NR.38, SC.2, AP.27,
CLUJ -NAPOCA, CJ, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI MATERIAL PE BAZĂ
DE TUF ZEOLITIC UTILIZABIL CA ADJUVANT
DE LIMPEZIRE A BERII**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui material pe bază de tuf zeolitic utilizabil în procesul de limpezire a berii. Procedeu conform invenției constă în extragerea materialului brut cu tuf zeolitic din zăcământ și dezintegrarea acestuia într-un concasor, uscarea acestuia într-un cuptor industrial la temperaturi cuprinse între 100...150°C, în funcție de umiditatea zăcământului și de condițiile meteorologice din momentul extracției, urmat de măcinarea într-o moară cu ciocane și în moară cu stifuri sau în moară tribomecanică și se clasează într-un separator micronic unde se reține produsul gros cu granulația cuprinsă între 0...100 nm și produsul fin cu granulația cuprinsă între 0...40 nm în filtrul cu saci, fluxul tehnologic continuându-se cu calcinare la temperaturi cuprinse între 350...650°C într-un cuptor industrial, urmată de desprăfuirea în continuare a materialelor rezultate într-o instalație de micronizare astfel încât la final să se obțină produsele finale calcinate destinate utilizării acestora ca adjuvant de limpezire a berii.

Revendicări: 2
Figuri: 1



Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Procedeu de obtinere a unui material pe baza de tuf zeolitic utilizabil ca adjuvant de limpezire a berii

DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <i>a 2020 0602</i>
Data depozit <i>24-09-2020</i>

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a unui material pe baza de tuf zeolitic care sa poata fi folosit ca adjuvant in procesul de limpezire a berii si sa corespunda caracteristicilor de filtrare privind calitatea berii si parametrii optimi de filtrare, avand costuri de productie mai mici comparativ cu materialele utilizate in prezent.

Parcursul accentuat al dezvoltarii economice globale si cresterea exponentiala a consumului de resurse materiale si minerale, au atras numeroase preocupari pentru gasirea de metode alternative pentru aplicatiile tehnologice cu un consum ridicat de combustibili/energie. Astfel, in prezent, se fac demersuri si incercari pentru gasirea de materiale alternative, ieftine si usor accesibile, inclusiv in industria alimentara, care sa fundamenteze si sa promoveze principiile dezvoltarii durabile. In acest context, utilizarea zeoliilor naturali constituie o premiza a utilizarii materialelor neconventionale in industria alimentara (*Eroglu et al., 2017*). In tematica abordata de prezenta inventie, tendinta mondiala actuala este aceea ca diatomitele si celitele sa fie inlocuite cu alte materiale, avand aceleasi proprietati de limpezire a mediilor filtrante din industria alimentara.

Zeoliti sunt aluminosilicati hidratati ai metalelor alcaline si alcalino-pamantoase (Na, K, Ca, Mg) cu o structura cristalina formata din anioni tetraedrici de siliciu sau aluminiu, prezinta proprietati caracteristice (capacitate de adsorbție-desorbție, capacitate de schimb ionic, proprietati catalitice) care le confera numeroase posibilitati de utilizare in domenii diverse. Pentru utilizarea eficienta a acestora este nevoie de cresterea suprafetei specifice, suprafetei de adsorbție si de transfer ionic, prin activare termica si/sau mecanica (*Maraoka et al., 2016*).

Cel mai frecvent si mai cercetat zeolit din **tufurile vulcanice din Romania** este *clinoptilolitul* cu formula chimica $(Na,K)_4Ca[Al_6Si_{30}O_{72}] \cdot 24H_2O$. In functie de cationul predominant se cunosc varietati de clinoptilolit sodic, clinoptilolit potasic si clinoptilolit calcic. Concentratiile de clinoptilolit pot atinge valori de pana la 80-90% din masa rocii, in ocurente de la Mirsid-Salaj, Paglisa-Cluj, Slanic-Prahova, Persani, Racos-Brasov, Barsana, Sighet-Maramures. In multe ocurente din Romania, alaturi de clinoptilolit apar si alti zeoliti: mordenitul (Slanic Prahova), philipsitul (Maramures), analcimul (Depresiunea Transilvaniei).

Masa fundamentala a rocii (**tuf zeolitic vitroclastic pelito-aleuritic**) din tara noastra o constituie sticla vulcanica, cu variatii intre 80-95% si reprezinta matricea din fragmentele de sticla si cristaloclaste, avand o compozitie mineralogica formata din 35-65% **zeoliti**, 12-15% **sticla vulcanica** netransformata, 1-5% **cristaloclaste** (cuart, feldspat plagioclaz si potasic in general alterate), sub 1% **litoclaste** (cuartite, resturi organice cu schelet carbonatic, minerale opace).

Zeolitizarile se datoreaza proceselor secundare de diagenaza, care afecteaza masa sticloasa, zeoliti aparand ca macrocristale lamelare in masa fragmentelor de sticla, centripet de la marginea particulelor spre interiorul acestora sau sub forma de



germeni de cristalizare cu dimensiuni micronice (4 μm) ce cuprind întreaga matrice. Dimensiunea macrocristalelor lamelare (25-35 %) este cuprinsă între 12-25 μm și se dezvoltă pe particulele de sticlă, păstrând formele geometrice ale sticlei: neregulate, ovale, alungite, aschioase, angulare sau rotunjite, fapt ce avantajează procesele de filtrare.

Ansamblul structural al zeolitilor conferă acestora prezenta unor canale și pori cu dimensiuni între 3-10 Å, golurile fiind ocupate de cationi liberi (K, Ca, Mg, Na) și molecule de apă, slab legate de valențele libere ale grupelor $(\text{AlO}_4)_5$. Canalele sunt largi (70 x 3,5 Å și 44 x 3 Å), prin care pot pătrunde molecule organice sau combinații chimice de forma SO_2 , SH_2 , alcool etc. Cavitățile comunică între ele prin porii de intrare, ce au dimensiuni mici. *Prezenta acestor spații intrasstructurale, canale ce comunică prin porii și spațiile intergranulare ale sticlelor vulcanice, oferă posibilități de utilizare a zeolitilor ca adjuvanți de limpezire a berii.*

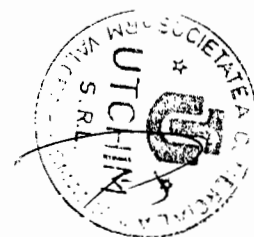
Tuful zeolitic constituit din fragmente sticloase (80-95%) zeolitizate prinse într-o matrice sticloasă și cristaloclaste are următoarea compoziție oxidică: 68-70,18% SiO_2 ; 11,36-12,56% Al_2O_3 ; 0,84-1,39% Fe_2O_3 ; 2,41-3,12% CaO ; 0,81-0,96% MgO ; 0,73-0,82% Na_2O ; 3,12-4,22% K_2O ; 0,08-0,12% TiO_2 ; 7,92-8,54% Pc.

Filtrarea vinului, bauturilor de natură alimentară, a berii, esențelor naturale, lichiorurilor, bauturilor alcoolice și a altor lichide este o tehnică generală de limpezire care constă în trecerea unui lichid turbid printr-un strat filtrant foarte fin. Filtrarea pune o problemă de calitate (limpezirea obținută în condițiile în care însușirile gustative ale vinului trebuie respectate) și una de cantitate (determinată de suprafața de filtrare, respectiv randamentul filtrării). Randamentul unui filtru este volumul vinului filtrat într-un ciclu de filtrare, până la colmatarea sa (US 2105701 A, 1998; WO 2003068905 A1, 2003).

Orice material mineral pulverulent poate fi folosit ca produs filtrant, dar trebuie să îndeplinească două condiții importante: compatibilitate cu mediul filtrant și filtrabilitate. În cazul filtrării berii, **compatibilitatea**: - să fie compatibil, să nu influențeze gustul, să nu schimbe aroma și mirosul caracteristic de malt și hamei și să nu influențeze stabilitatea în timp și culoarea; - să fie steril din punct de vedere microbiologic, - din punct de vedere chimic să nu inducă microelemente nedorite în bere (Pb, Zn, Cu, Cr etc.), substanțe organice și să nu reacționeze cu berea, care să producă schimbări calitative berii. **Filtrabilitatea**: filtrarea finală are drept scop înlăturarea opalescenței formate dintr-o suspensie fină de substanțe coloidale (aglomerări proteice, rasini de hamei, celulă de drojdie etc.) pentru ca berea să capete un aspect limpede, luciu strălucitor și stabilitate în timp (la păstrare) (Brantley and Kinsey, 2004; Douglas et al., 2005; Mercurio M. et al., 2010).

Situația pe plan național și internațional

Pe plan național și internațional, pentru purificarea/ limpezirea vinului și a bauturilor fermentate (sampanie, otet, bere, etc.) prin utilizarea de filtre din **carbune activ, dolomita, bentonita, kieselgur**. La nivel internațional, pentru purificarea/ filtrarea/ limpezirea berii există numeroase produse comerciale pentru filtrarea berii, astfel: NORDISK PERLITE, Danemarca (www.nordiskperlite.com); NOVA FILTRATION TECHNOLOGIES, USA (www.novafiltrationtech.com); Imerys Filtration, USA



(www.imerys-performance-minerals.com); EP MINERALS, Reno, USA (www.epminerals.com); DICALITE MANAGEMENT GROUP, USA (www.dicalite.com); DESTILA, Brno, Republica Ceha (www.destila.eu); BILEK FILTRY, Cehia (www.filtrace.com); EATON, Germania (www.eaton.com); LEHVOS, Germania (www.lehvoss.de); AUSPERL, Australia (www.ausperl.com); VULCASCOT, Austria (www.vulcascot.at); HOBRA, Cehia (www.Hobra.cz); ENARTIS, USA (www.enartis.com); ZAMBELLI, Italia (www.zambellienotech.it), etc.

La nivel international, brevetul de inventie **US 2105701/1938**, face referire la purificarea vinului si bauturilor alcoolice cu $\text{pH} \geq 3,8$, fara o specificare clara a acestora, prin eliminarea fierului solubil prin contact direct cu un zeolit sodic sintetic, rezistent la acid si cu continut mare de SiO_2 , ca atare sau supus tratamentului termic. Utilizarea silicailor si fosfatilor metalelor alcalino-pamantoase a condus la rezultate mai putin satisfacatoare. S-a demonstrat ca utilizarea de 0,05-1,0 % substanta activa (zeolit sodic) simple sau in combinatie cu alte materiale filtrante si agenti de reducere a fierului.

Brevetul de **WO 2003068905 A1/2003** prezinta o metoda care presupune utilizarea zeolitilor (naturali sau sintetici de tipul Zeolit-A, Zeolit-X si Zeolit-Y) ca material filtrant in industria bauturilor derivate din fructe si legume ca de exemplu vin, bere, suc de fructe si otet, ca inlocuitor al diatomitei utilizata la nivel industrial. Inventia consta in limpezirea bauturilor, cuprinzand etapa de filtrare a vasului de bautura intr-un pat de zeolit macinat. Inventia consta in limpezirea bauturilor, cuprinzand etapa de filtrare cu ajutorul unei probe de zeolit macinat. Mediul de filtrare este format din zeolit macinat (steril) cu dimensiunea medie a particulelor in domeniul 5-300 μm , 63-125 μm (domeniu mic) si preferabil 125-250 μm (domeniu mare), avand suprafata specifica 600-700 m^2/g .

Lucrarea de masterat intitulata „**Evaluarea unui mediu filtrant substitutiv pentru indepartarea tulburelii berii**”, prezinta experimente preliminare la nivel de laborator realizate in vederea inlocuirii diatomitei incadrata in categoria 2 (posibil cancerigena conform Agentiei Internationale de Cercetare in Domeniul Cancerului, IARC) cu zeolit de tip A de diferite dimensiuni (63-125 μm si 125-250 μm) ca material filtrant in industria berii, fara a fi necesare schimbari semnificative ale echipamentelor si protocolului de filtrare. Este important de mentionat faptul ca zeolitul A cu dimensiunea mai mica a particulelor (63-125 μm) a fost mai eficient decat zeolitul cu dimensiunea particulelor mai mare (125-250 μm), dar a avut ca rezultat cresterea semnificativa a pH-ului filtratului. Rezultatele obtinute similare cu cele ale filtrarii berii la nivel industrial au recomandat utilizarea zeolitului (125-250 μm) ca inlocuitor al diatomitei (Marquez, 2000).

Pe plan national, se comercializeaza produse de import, principalele firme fiind:
 ►Vulcascot Trading S.R.L., Aiud, jud. Alba (www.vulcascottrading.ro) - reprezentant Vulcascot, Austria ►S.C. GALO OPREA SRL, Ploiesti, jud. Prahova (www.utilvinificatie.ro); reprezentant Hobra, Cehia, ENARTIS USA si AGROVIN Franta, ►ENOROM SRL, Timisoara, jud. Timis (www.enorom.ro) reprezentant ZAMBELLI ENOTECH, Italia.

La nivel international, Integra, Slovacia (www.integra-group.sk) comercializeaza Zeolite WP (zeolit natural) pentru purificarea medie a vinului, cidrului si altor bauturi prin eliminarea particulelelor aflate in suspensie ducand la limpezirea



produsului, imbunatatirea stabilitatii, gustului si aromei produsului. In Romania, Maramures Zeolite Industry, Giulesti (www.zeolitenatural.ro) comercializeaza *Zeofilter* gama de filtre profesionale, din zeolit natural activat de puritate 95%, destinata producatorilor de ape minerale, bauturi racoritoare, bere, alcool care redau claritatea apei, reduc turbiditatea si elimina mirosurile neplacute. Totusi, se face referire doar la capacitatea de filtrare a apei, la compozitia chimica calitativa si capacitatea de schimb cationic a materialului zeolitic fara precizarea clara a metodei de prelucrare a materialului si a tratamentelor ulterioare (daca este cazul).

La nivel national, conform platformei online OSIM (anii 1994-2020), dintre brevetele de inventie avand ca subiect zeolitii (tufurile vulcanice), nici unul dintre acestea nu trateaza problematica privind folosirea zeolitilor naturali/ tufurilor zeolitic ca adjuvant de limpezire a berii. Din cunostintele noastre, exista doua brevete de inventie care trateaza subiecte similare cu cele ale prezentei inventii.

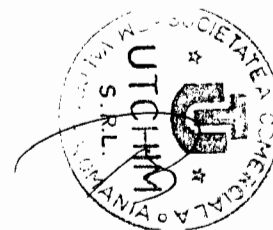
Brevetul de inventie **96713/1988** „Material de filtrare pentru industria alimentara si procedeu de obtinere” face referire la un material de filtrare din tuf vulcanic utilizat la filtrarea berii si a altor produse si la procedeu de obtinere a acestuia printr-un procedeu relativ simplu. Spre deosebire de prezenta inventie, materialul de filtrare pe baza de tuf vulcanic este constituit dintr-o pulbere fina cu structura granulometrica (<25 µm) si compozitie diferite, care este supus unui tratament chimic si termic.

Brevetul de inventie **98894/1989** „Procedeu pentru limpezirea berii” se refera la un procedeu pentru limpezirea berii in care se utilizeaza, pentru formarea stratului filtrant de baza si a suspensiei pentru dozare continua tuf vulcanic, perlit si Kieselgur. Nu se precizeaza modul de prelucrare a materialului pe baza de tuf zeolitic.

Materialele mentionate mai sus, se confrunta cu urmatoarele neajunsuri: nu asigura sterilizarea materialului prin tratament termic, probabilitatea trecerii particulelor foarte fine in produsul filtrat (bere), necesita cantitati mari de reactivi chimici. Luand in considerare cele mentionate apare ca extrem de necesara realizarea unui material filtrant care sa rezolve aceste neajunsuri si, daca se poate, simultan. Spre deosebire de diatomita care este un material inert, zeolitii prezinta proprietati importante adsorbtie si capacitate de schimb ionic.

Scopul prezentei inventii este obtinerea unui material pe baza de tuf zeolitic care sa poata fi folosit ca adjuvant in procesul de limpezire a berii si sa corespunda caracteristicilor de filtrare privind calitatea berii si parametrii optimi de filtrare, avand costuri de productie mai mici comparativ cu materialele utilizate in prezent. Inventia raspunde in totalitate demersurilor si incercarilor, inclusiv in industria alimentara, pentru gasirea de materiale alternative, ieftine si usor accesibile care sa se fundamenteze si sa promoveze principiile dezvoltarii durabile.

Descriere inventie: Materialul brut tuf vulcanic pe baza de zeoliti extras din zacamant este supus dezintegrarii intr-un concasor, dupa care se usuca la temperaturi de 100-150 °C, se macina in moara cu ciocane sau moara tribomecanica, se claseaza functie de dimensiunea particulelor, se calcineaza la temperaturi de 350-650 °C si se desprafuieste. Prin procedeul de flux tehnologic, conform inventiei, se obtin produse



finale calcinate folosite ca adjuvant de limpezire a berii, fara a modifica culoarea acesteia.

Sistemul spatial al porilor intercomunicanti si intergranulari curatat de impuritati din materialul preparat si destinat limpezirii berii realizeaza o filtrare fina, cu retinere avansata a combinatiilor proteice, polifenoli, rasini de hamei, celule de drojdii si mucegaiuri, microorganismе, oferind posibilitatea curgerii fluidelor de bere prin corpul porilor, a golurilor din canale si cavitatile structurale ale zeolitilor.

Procedeul de preparare a tufului zeolitic pentru utilizarea ca adjuvant de limpezire a berii, conform inventiei ofera adjuvantilor rezultati calitati filtrante deosebite cu caracteristici fizico-chimice deosebite.

Problemele tehnice pe care le rezolva inventia sunt:

- ofera materiale alternative autohtone pentru industria alimentara, ieftine si usor accesibile care fundamenteaza si promoveaza principiile dezvoltarii durabile si valorificarii superioare a resurselor nationale;
- asigura un material steril destinat procesului de limpezire a berii - datorita tratamentului la temperaturi inalte a materialului adjuvant;
- folosirea tratamentului termic in intervalul 350-650 °C are ca rezultat obtinerea unui material inert care pastreaza culoarea galbena a berii;
- procedeul de preparare propus prin cererea de brevet de inventie prezinta o metoda green care nu necesita utilizarea de reactivi chimici care pot impurifica produsul filtrat (bere) sau pot genera deseuri suplimentare;
- se elimina probabilitatea trecerii particulelor foarte fine din materialul de limpezire in produsul filtrat (bere), datorita introducerii etapei de desprafuire component al procedeeului de obtinere material de limpezire.

Exemplu de realizare a materialului pe baza de tuf zeolitic ca adjuvant de limpezire a berii (fig. 1)

1. Materialul brut cu tuf zeolitic extras din zacamant este supus dezintegrarii in concasorul 1 dupa care i se masoara umiditatea;
2. Materialul obtinut in etapa 1 se usuca in cuptorul 2 la temperaturi de 100-150 °C (tinand cont de umiditatea din zacamant si de conditiile meteorologice din momentul extractiei) dupa care se macina in moara 3 si moara cu stifturi 4. Se poate utiliza o moara cu ciocane sau o moara tribomecanica.
3. Materialul rezultat dupa macinare se claseaza in separatorul micronic 5 unde se retine produsul gros (0-100 μm) (TZ1) si produsul fin in filtrul cu saci (0-40 μm) (TZ2).
4. Se continua fluxul tehnologic aplicat celor 2 materiale rezultate TZ1 si TZ2 care sunt supuse unui proces de calcinare la temperaturi de 350-650 °C in cuptorul 8,
5. Dupa calcinare se obtin produsele TZ3 (0-100 μm) si TZ4 (0-40 μm) in instalatia de micronizare 9 care se desprafuiesc in continuare in filtrul cu saci 10 cu obtinerea unui material foarte fin TZ5 (Figura 1).
6. Materialul final rezultat este ambalat in saci de hartie pentru depozitare.



Caracteristicile materialului destinat utilizării pentru limpezirea berii sunt prezentate în tabelele 1 și 2.

➤ **Continutul de oxizi majoritari și impurități:** s-a determinat cu metoda gravimetrică și spectrometrică.

Tabel 1. Continut de oxizi majoritari și impurități în probele de adjuvanți de limpezire a berii.

Parametru	Proba	TZ3 (94I)	TZ4 (95I)
	(%)		
SiO ₂		68,4-73,6	69,2-75,3
Al ₂ O ₃		10,8-13,8	10,0-11,1
Fe ₂ O ₃		1,28-1,29	1,37-1,61
CaO		1,71-3,46	2,03-2,39
MgO		0,68-0,80	0,83-0,98
Na ₂ O		0,27-1,52	0,29-0,34
K ₂ O		2,48-2,92	2,53-2,98
TiO ₂		0,01-0,02	0,01-0,02
MnO		0,04-0,05	0,04-0,05
PC		0,50 – 4,20	0,39-3,50

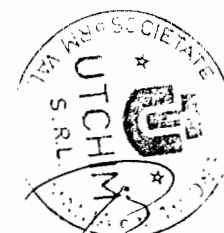
➤ **Continutul de elemente în urme:** s-a determinat cu metoda spectrometrică.

Tabelul 2. Continutul de elemente în urme a adjuvanților TZ3 și TZ4 comparativ cu diatomitele de import.

Microelemente	Adjuvanți mg/kg	Diatomite import mg/kg
As	1,52-1,59	3,62-8,56
Cd	<0,01	<0,01
Cr	3,26-3,34	10,8-29,8
Co	0,19-0,25	4,75-10,3
Cu	<0,01	2,26-2,56
Mn	126-134	3,61-55
Ni	2,62-2,71	0,03-1,12
Pb	5,81-5,92	11,5-27,5
Hg	<0,05	<0,05
Zn	23,1-23,9	29,0-39,0
Fe	1459-1475	464-11790

➤ **Structura granulometrică:** s-a determinat prin clasare granulometrică

Structura granulometrică realizată prin procesul de macinare și separare micronică, prezintă o diferențiere a dimensiunilor particulelor pe adjuvanții TZ3 și TZ4 în



intervalele 20-45 μm între 40,35-58,58 % și sub 20 μm între 13,0-21,0 % (mai mari la TZ4).

➤ **Suprafata specifica:** s-a determinat prin metoda BET

Suprafetele specifice strans legate de structurile granulometrice sunt cuprinse în adjuvantii TZ3 și TZ4 între 70,4-74,2 m^2/g , iar volumul porilor 0,174-0,234 cm^3/g și raza porilor 18,55-19,66 Å.

➤ **Densitate volumetrica:** s-a determinat gravimetric

Densitatile volumetrice ale adjuvantilor TZ3 și TZ4 sunt mult mai mari decât cele ale diatomitelor-perlitelor, ceea ce face ca în procesul de filtrare a berii să nu se atinga debite mari, deoarece cu creșterea presiunii pe filtru se creează o comprimare mai rapidă a straturilor filtrante.

Dupa obtinerea și caracterizarea materialului adjuvant s-au verificat caracteristicile de filtrare a berii care sunt prezentate mai jos.

Au fost realizate amestecuri în diferite proporții între adjuvantii (TZ3, TZ4) cu diatomite – perlite având densități volumetrice comparabile cu cele ale diatomitelor de 0,345-0,450 g/cm^3 (în cazul înlocuirii parțiale a diatomitelor).

La înlocuirea totală a diatomitelor cu amestecuri ale adjuvantilor (TZ3, TZ4) și perlit (P), s-au obținut pentru acestea valori ale densitatilor volumetrice egale cu cele ale diatomitelor (0,370 – 0,450 gr/cm^3) realizându-se astfel un grad mare de afanare a stratelor filtrante și implicit debite de filtrare comparabile cu diatomitele.

➤ **Teste de compatibilitate**

Testele de compatibilitate și de filtrare folosindu-se adjuvantii TZ3 și TZ4 de limpezire a berii s-au efectuat în laborator cu cantități de 100-120 L bere nefiltrată. Retetele de filtrare au fost similare cu cele din fabricile de bere, adaptate la suprafața filtrantă a filtrului din laborator privind depunerile primare (straturile de bază) și dozări continue în timpul filtrării berii.

- **Caracteristicile senzoriale (organoleptice)** verificate s-au încadrat în normele de calitate a berii blonde obișnuite, respectiv: limpiditatea, calitatea spumei, culoarea, mirosul, gustul, stabilitatea coloidală și microbiologică și conținutul în CO_2 (tabelul 3).

Tabelul 3. Caracteristici fizico-chimice ale berii filtrate

	Unitate de masura	Valori
Concentratia alcool	% vol.	5,03-5,13
- valoare standard		min.3
Extract must primitiv	%	11,50-11,52
- valoare standard		min. 3,00
Aciditate totala	mL NaOH sol 1N/ 100mL bere	2,40 – 2,90
- valoare standard		max. 3
Culoare	unitati EBC	7,40-7,90



- valoare standard		max. 20
Valoare amara	IBV	23,0-24,0
- valoare standard		min. 20

○ **Parametrii fizico-chimici ai berii nefiltrate si filtrate**

- ✓ **Turbiditate:** Caracteristicile parametrilor fizico-chimici ai berii filtrate prezinta valori ale turbiditatii substantial reduse fata de berea nefiltrata de la 135 EBC la valori 0,31-0,61 EBC. Determinarile au fost efectuate prin metoda turbiditatii.
- ✓ **Continutul de elemente chimice majore si minore in berea filtrata:** este prezentat in tabelele 4 su 5.

Tabelul 4. Continutul de elemente chimice majore in berea filtrata prin adjuvanti zeolitici (TZ3 si TZ4).

Proba Parametru	Unitate de masura	Bere filtrata	
		Adjuvanti (TZ3 si TZ4)	Diatomite
Na	mg/L	3,25-4,41	3,99
K	mg/L	106-165	179
Ca	mg/L	15-16,6	13,8
Mg	mg/L	21,1-29,4	34,0
Fe	mg/L	0,36-1,09	0,51
Al	mg/L	0,67-1,43	0,26

Tabelul 5. Continutul de elemente chimice minore in berea filtrata prin adjuvanti zeolitici (TZ3 si TZ4).

Proba Parametru	Unitate de masura	Bere filtrata	
		Adjuvanti (TZ3 si TZ4)	Diatomite
As	µg/L	<1,00	9,44
Cd	µg/L	0,69-1,82	1,04
Co	µg/L	18,0-36,1	29,7
Cr	µg/L	0,20-1,40	1,29
Cu	µg/L	17-29,2	28,4
Ni	µg/L	16-35,1	23,3
Pb	µg/L	5,03-4,71	5,62
Zn	µg/L	103-139	122

○ **Rezultatele microbiologice pe berea nefiltrata si berea filtrata prin adjuvanti de filtrare (TZ3 si TZ4)**

	Bere nefiltrata	Bere filtrata
NTG (UFC/mL)	410 x 10 ²	6 x 10 ² - 15 x 10 ²
Drojdii si mucegaiuri (UFC/mL)	49 x 10 ²	1 x 10 ² - 4 x 10 ²
Enterobacteriaceae	lipsa	lipsa



Din punct de vedere microbiologic, NTG (numarul total de germeni) din berea filtrata scade de la 41000 UFC/ml la 600-1500 UFC/mL, iar drojdiile si mucegaiurile scad de la 4900 UFC/mL la 100-400 UFC/mL, aratand astfel un grad ridicat de sterilizare a berii si o durabilitate mare, privind stabilitatea coloidala si microbiologica a berii (fara pasteurizare). Procesul de pasteurizare a berii este un proces scump si duce la o calitate mai slaba a berii si prin care se distrug vitaminele B2, B3, B6, B9, B12, care reprezinta un aport important la sanatatea consumatorilor.

Asocierea diatomitelor – tufuri zeolitice (TZ3, TZ4), o combinatie perfecta, in sensul ca scheletele diatomeelor cu frustule de forme diferite avand goluri rotunde, ovale, in cruce, asociate cu particule sticloase zeolitizate cu canale si goluri ale cavitatilor structurale, marestre potentialul de filtrare intragranular cu cel intergranular, avand ca rezultat cresterea calitatii berii, durabilitatii, stabilitatii coloidale si microbiologice.

Avantajele inventiei sunt:

- folosirea rezervelor geologice de tuf zeolitic autohtone cu grosimi de ordinul a zeci de metri si cu posibilitati de exploatare in cariera;
- adjuvantii de filtrare se obtin prin procedee tehnologice relativ simple (macinari, clasari micronice si tratamente termice) care nu necesita consumuri energetice mari;
- folosirea tratamentului termic are ca rezultat obtinerea unui material steril, inert, a carui utilizare in limpezire rezolva si problema decolorarii berii;
- costuri mai mici decat materialele filtrante din import, chiar daca se utilizeaza amestecuri pentru inlocuirea partiala a acestora;
- sistemul spatial al porilor intercomunicanti si intergranulari ale adjuvantilor zeolitici ofera posibilitatea de retinere avansata ale suspensiilor din bere, ducand la o calitate superioara a acestora, o sterilizare si durabilitate mare;
- calitati superioare a berii privind caracteristicile senzoriale (organoleptice) de limpiditate cu luciu stralucitor, gust, calitatea spumei, stabilitate coloidala si microbiologica mare, existand posibilitatea eliminarii procesului de pasteurizare, proces care aduce schimbari in calitatea berii si eliminarea vitaminelor;
- alternativa pentru aplicatiile tehnologice cu un consum ridicat de combustibili/energie.

Bibliografie

- Brantley J.D., Kinsey J., *Investigation of material characteristics and influence on beer final filtration*, Technical quarterly and the MBAA communicator, **2004**, 1, 371-373.
- Davey K.R., *Wine and beer filtration*, WO 2003068905 A1, 2003.
- Douglas P., Meneses F.J., Jiranek V., *Filtration, haze and foam characteristics of fermented wort mediated by yeast strain*, Journal of Applied Microbiology, **2006**, 100, 58-64.



- Eroglu N., Emekci M., Athanassiou C., *Applications of natural zeolites on agriculture and food production*, Journal of the Science of Food and Agriculture, **2017**.
- Maraoka K., Chaikittisilp W., Tatsuya O., *Energy analysis of aluminosilicate zeolites with comprehensive ranges of framework topologies, chemical compositions, and aluminum distributions*, The Journal of the American Chemical Society, **2016**, 138, 6184-6193.
- Marquez M.P.M., *Evaluation of a substitute filter medium for removal of haze in beer*, Thesis of Master of Applied Science, **2000**.
- Mercurio M., Mercurio V., De'Gennaro B., De'Gennaro BM., Grifa C., Langella A., Morra V., *Natural zeolites and white wines from Campania region (Southern Italy): a new contribution for solving some oenological problems*, Periodico di mineralogia, **2010**, 79, 95-112.
- Miu I., Lupu M., Pozinarea I., Grigoroiu G., Sandulescu M., Constantinescu T., Brevet de inventie nr. 96713/1988, "*Material de filtrare pentru industria alimentara si procedeu de obtinere*".
- Miu I., Mihai L., Mailat V., Stroia I., Brevet de inventie nr. 98894/1989, "*Procedeu pentru limpezirea berii*".
- Ramage W.D., Process for purification of beverages, US 2105701 A, **1938**.



REVENDICARE

1. Procedeu de obtinere a unui material pe baza de tuf zeolitic utilizabil ca adjuvant de limpezire a berii **caracterizat prin aceea ca** materialul brut cu tuf zeolitic extras din zacamant este supus dezintegrării într-un concasor, se usuca în cuptor industrial la temperaturi de 100-150 °C (ținând cont de umiditatea din zacamant și de condițiile meteorologice din momentul extractiei), după care se macina în moara cu ciocane și moara cu stifturi (sau moara tribomecanică) și se clasează într-un separator micronic unde se reține produsul gros (0-100 nm) și produsul fin (0-40 nm) în filtrul cu saci, fluxul tehnologic continuă să se calcineze la temperaturi de 350-650 °C într-un cuptor industrial, după care materialele rezultate se desprăfuiesc în continuare într-o instalație de micronizare astfel ca la final se obțin produsele finale calcinate destinate utilizării ca adjuvant de limpezire a berii.
2. Material pe baza de tuf zeolitic utilizabil ca adjuvant de limpezire a berii subordonată revendicării 1 care **se caracterizează prin aceea ca** în amestec cu diatomitele după limpezire se obține o bere limpede, care își păstrează culoarea galbenă, având concentrația alcoolică: 5,03-5,13 % vol, extract must primitiv 11,50-11,52 %; aciditate totală 2,40 – 2,90 mL NaOH sol 1N/ 100mL bere; culoare 7,40-7,90 unități EBC; valoare amară 23,0-24,0 IBV.



Figura 1. Flux tehnologic pentru obtinerea tufului zeolitic folosit ca adjuvant 1 - concasor; 2 - cuptor de calcinare; 3 – moara cu ciocane; 4 – moara cu stifturi; 5, 9 – separator micronic; 6, 10 – filtru cu saci; 7, 11 – ventilator, 8 – cuptor de calcinare.

