

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2023 00564

(22) Data de depozit: 10/10/2023

(41) Data publicării cererii:
29/03/2024 BOPI nr. 3/2024

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU TEHNOLOGII
IZOTOPICE ȘI MOLECULARE INCDTIM,
STR.DONAT, NR.67-103, POB 700,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

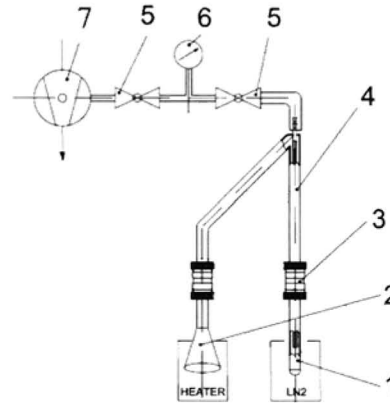
(72) Inventatori:
• PUȘCAȘ ROMULUS HORĂȚIU,
STR.FLORILOR, NR.41A, AP.6, FLOREȘTI,
CJ, RO;
• MAGDAS DANA ALINA,
STR.ADY-ENDRE, NR.37, CLUJ-NAPOCA,
CJ, RO;
• MIREL VALENTIN-RAUL,
STR.NICOLAE PASCALY, NR.9, AP.43,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO

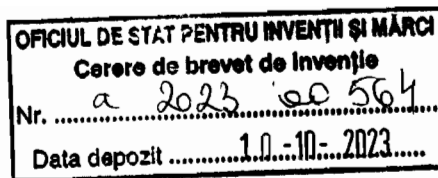
(54) INSTALAȚIE DE DISTILARE CRIOGENICĂ
PENTRU EXTRAȚIA, FĂRĂ FRAȚIONARE IZOTOPICĂ
A APEI DIN MIERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o instalație de distilare crioogenică pentru extracția apei, fără fracționare izotopică, din matrici cu conținut redus de apă (<30%), precum mierea, utilizată în domeniul autentificării produselor alimentare. Instalația, conform invenției, este compusă dintr-o fiolă (1) colectoare imersată în azot lichid, o fiolă (2) port-probă în care este depusă mierea, având o geometrie conică cu un diametru al bazei D_{exterior} de 50 mm, înălțime h de 200 mm și un diametru superior D de 20 mm care asigură distribuția uniformă a probei de miere pe diametrul bazei într-un strat de 1...1,5 mm grosime, astfel încât să se obțină o suprafață mare de evaporare a apei din miere, o punte (4) de distilare la care sunt atașate fiolele (1 și 2), două valve pentru vid (5), care permit accesul la linia de vid compusă dintr-un vacuometru (6) și o pompă de vid (7) care asigură 10^{-3} torr. Fiola (2) este încălzită la temperatura de 150...200°C care asigură extracția totală a apei din miere fără fracționare izotopică. Urmare a procesului de distilare crioogenică în vid prin această metodă se obține cantitatea necesară de apă pentru analiza izotopică ulterioară.

Revendicări: 4
Figuri: 1





Autori: Romulus Puscaș, Dana Alina Magdaș, Valentin Mirel

Titlu

Instalație de distilare criogenică pentru extractia, fără fracționare izotopică, a apei din miere

Invenția se referă la o **instalație** de distilare criogenică pentru extracția apei, **fără fracționare izotopică**, din matrici cu conținut redus de apă (< 30%), ca de exemplu mierea, dar nu limitat doar la aceasta. Această invenție are aplicații în domeniul autentificării și trasabilității produselor alimentare și nu numai. Extracția apei **fără fracționare izotopică** permite determinarea ulterioară a compoziției izotopice a acesteia, rapoartele izotopice ale hidrogenului ($^2\text{H}/^1\text{H}$) și oxigenului ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) reprezentând trasori/markeri importanți pentru identificarea originii geografice a produselor alimentare.

Autentificarea produselor alimentare reprezintă un domeniu de siguranță națională, având implicații directe în sănătatea umană și economie. Între matricile alimentare, mierea are o importanță deosebită fiind considerată un super aliment datorită proprietăților nutriționale și terapeutice ale acesteia. Toate aceste proprietăți sunt însă direct legate de originea botanică și geografică a mierii. În acest sens, cei mai importanți markeri de autentificare ai originii geografice sunt rapoartele izotopice ale apei extrase din miere ($^2\text{H}/^1\text{H}$ și $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). Deoarece variațiile rapoartelor izotopice sunt foarte mici, este necesară extracția totală a apei, doar astfel fiind îndeplinită condiția ca apa extrasă să fie extrasă fără fracționare izotopică. La nivel comercial, nu există instalații care să permită extracția fără fracționare izotopică a apei din miere. Acesta este motivul pentru care rapoartele izotopice ale apei extrase din miere ($^2\text{H}/^1\text{H}$ și $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) nu sunt utilizate în autentificarea mierii, în ciuda faptului că acești markeri sunt trasori foarte preciși și recunoscuți pentru acest scop.

Se cunoaște brevetul CN102012327A care prezintă un dispozitiv izotopic de extracție și purificare a probei de apă cu ajutorul căruia pot fi obținute probe de apă fără fracționare izotopică din matrici care sunt greu de dehidratat, (ex. straturi geotehnice cu permeabilitate scăzută, organisme). De asemenea brevetul CN111983188A care se referă la o metodă de extracție totală (fără fracționare) a apei din sol în vederea analizei izotopice a deuteriului și oxigenului-18.

Până în prezent, extracția **fără fracționare izotopică** a apei din matrici alimentare cu conținut scăzut de apă (cum ar fi mierea) a fost unic raportată doar de grupul nostru de cercetare, pentru diferite matrici cum ar fi: legume, fructe și derivate ale acestora. **În cazul mierii, din cauza conținutului ridicat de zaharuri și a topirii imediate a acestora, acest proces este foarte dificil și impune dezvoltarea unei instalații particulare. Astfel, s-a dezvoltat o instalație prin care, cu ajutorul procesului de distilare criogenică pentru extracția fără fracționare izotopică a apei, se poate realiza extracția totală a apei din miere; aceasta instalație putând însă a fi utilizată și pentru alte matrici alimentare cu conținut scăzut de apă.**

Prezentul brevet de invenție rezolvă o problemă din stadiul actual al distilării criogenic, privitoare la oferirea unei soluții tehnice pentru extracția, fără fracționare izotopică, a apei din matrici alimentare cu conținut redus de apă (< 30%). O astfel de matrice alimentară este mierea, dar invenția prezentată, bazată pe metoda de distilare criogenică în vid poate fi extinsă și la alte matrici alimentare ce au un conținut scăzut de apă.

Instalația de distilare criogenică în vid este cea mai eficientă metodă de extragere a apei fără fracționare izotopică din orice matrice biologică. Acesta instalație se bazează pe faptul că, punctul de fierbere al unei substanțe este temperatura la care tranziția de la starea de agregare lichidă la cea gazoasă se petrece în tot volumul substanței și nu doar la suprafață. Întrucât punctul de fierbere depinde de presiune, aceasta trebuie precizată. Prin scăderea presiunii punctul de fierbere scade până se atinge punctul triplu al substanței respective. La nivel molecular, punctul de fierbere corespunde situației în care moleculele de lichid au suficientă energie pentru a rupe forțele intermoleculare de coeziune a lichidului.

Soluția optimă obținută prin încercări repetate de a extrage toată apa din miere fără fracționare izotopică, este modificarea geometriei fiolei port probă, astfel încât să permită distribuția uniformă a probei de miere într-un strat cu o grosime cuprinsă între 1 – 1.5 mm și menținerea fiolei port probă cu miere la un interval de temperatura de 150-200 °C pe parcursul procesului de distilare criogenică.

Față de stadiul cunoscut al tehnicii, soluția propusă de această invenție are următoarele elemente de noutate:

- Se bazează pe o instalație de distilare criogenică pentru extracția totală, fără fracționare izotopică a apei, ce conține o fiolă port probă specifică;

- Fiola port probă este de geometrie conică ce asigură distribuția uniformă a probei de miere într-un stat subțire;
- Instalația permite extracția completă a apei din miere, în vederea determinării ulterioare a compoziției izotopice a probei;
- Extracția totală a apei din miere, cu aceasta instalație, are loc într-un interval de temperatură de 150-200 °C.

Invenția se referă la o instalație de distilare criogenică pentru extracția apei, **fără fracționare izotopică** care să permită determinarea concentrației izotopice a deuteriului (^2H) și oxigenului-18 (^{18}O) din apa prezentă în mierea de albine. Această determinare a concentrației implică extracția apei din miere, fără fracționare izotopică. Metoda cea mai eficientă de extracție a apei din miere fără fracționare izotopică, este aceea a **distilării criogenice în vid**, unde fiolele cu probele recoltate și tuburile de extracție sunt conectate la o linie de vid unde se obține 10^{-3} torr, iar probele sunt încălzite la 150-200°C în cuiburi de încălzire. Răcirea tubului de colectare a apei se face la temperatura azotului lichid (-196°C). La linia de vid se pot atașa mai multe punți de distilare, pentru eficientizarea procesului de extracție. Instalația de extracție **Fig. 1** este compusă dintr-un ansamblu de componente după cum urmează: fiolă colectoare 1, fiolă port probă 2, conectori fiole 3, punte de distilare 4, valvă (robinet pt vid) 5; vacuometru 6 și pompa de vid 7.

Extracție totală a apei din miere, cu aceasta instalație constă în următorii pași:

1. În fiola port-probă **2** se pune o cantitate de miere și se cântărește (pt. determinarea ulterioară cu exactitate a conținutului de apă din probă).
2. Se atașează fiola colectoare **1** și fiola port probă cu miere **2** la puntea de distilare **4** conform Figurii 1.
3. Se vedează instalația până la valva **5**.
4. Se imersează port-probă **2** în cuibul încălzitor (setat în intervalul de temperatură 150°- 200°C), iar fiola colectoare **1** se imersează în azot lichid.
5. Se deschide valva (robinetul) **5** spre linia de vid.
6. Pe măsură ce aerul din instalație este evacuat, începe procesul de fierbere a probei de miere. Pentru o extracție totală a apei acest proces durează aproximativ 30 de minute. Apa extrasă condensează pe pereții fiolei colectoare imersată în azot lichid.

7. Când toată apa a fost extrasă din probă (se va observa o caramelizare a probei de miere), se oprește încălzirea cuibul și se închide valva 5 spre pompa de vid.
8. Se coboară treptat vasul ce conține azotul lichid, astfel încât apa colectată să se dezghețe treptat.
9. Când s-a dezghețat toată apa se depresurizează instalația și se extrage apa cu ajutorul unei pipete. Toată proba de apă extrasă este depusă în flaconul destinat analizei izotopice ulterioare.

În vederea determinării parametrilor de performanță ai metodei dezvoltate, folosind instalația de extracție a apei din miere, s-a determinat compoziția izotopică a apei extrase din două probe de miere, pe parcursul unei săptămâni (Tabelul 1 și Tabelul 2).

Tabelul 1. Compoziția izotopică a apei extrase din proba 1649-H52 (miere de tei)

Data	Cod probă	Tip miere	Procent apa (%)	$\delta^2\text{H}_{\text{vs.V-SMOW}} (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vs.V-SMOW}} (\text{‰})$
12.05.2022	1649-H52	Tei	22.0	-11.2	2.3
12.05.2022	1649-H52	Tei	22.0	-11.3	2.4
13.05.2022	1649-H52	Tei	22.0	-11.5	2.2
13.05.2022	1649-H52	Tei	22.0	-11.1	2.3
16.05.2022	1649-H52	Tei	22.0	-11.0	2.1
16.05.2022	1649-H52	Tei	22.0	-11.5	2.4
17.05.2022	1649-H52	Tei	22.0	-11.6	2.1
17.05.2022	1649-H52	Tei	22.0	-11.2	2.4
18.05.2022	1649-H52	Tei	22.0	-11.0	2.4
18.05.2022	1649-H52	Tei	22.0	-11.4	2.3

Tabelul 2. Compoziția izotopică a apei extrase din proba 1649-H166 (miere de salcâm)

Data	Cod probă	Tip miere	Procent apa (%)	$\delta^2\text{H}_{\text{vs.V-SMOW}} (\text{‰})$	$\delta^{18}\text{O}_{\text{vs.V-SMOW}} (\text{‰})$
02.05.2022	1649-H166	Salcâm	22.1	-5.5	1.0
02.05.2022	1649-H166	Salcâm	22.1	-5.4	0.9
03.05.2022	1649-H166	Salcâm	22.1	-5.1	0.8
03.05.2022	1649-H166	Salcâm	22.1	-5.7	1.0
04.05.2022	1649-H166	Salcâm	22.1	-5.5	0.8
04.05.2022	1649-H166	Salcâm	22.1	-5.6	0.9
05.05.2022	1649-H166	Salcâm	22.1	-5.7	0.9
05.05.2022	1649-H166	Salcâm	22.1	-5.4	1.0
06.05.2022	1649-H166	Salcâm	22.1	-5.2	1.0
06.05.2022	1649-H166	Salcâm	22.1	-5.3	0.9

Așa cum se poate observa din cele două tabele, procentul de apă extrasă pentru cele două probe a fost constant pentru fiecare probă. Deviația standard obținută pentru determinările $\delta^2\text{H}$ și $\delta^{18}\text{O}$ pentru mierea de tei a fost 0.21 și respectiv 0.12, iar pentru mierea de salcâm 0.18 și 0.06. Astfel, se poate afirma faptul că metoda propusă generează rezultate robuste și reproductibile.

Noutatea adusă de prezenta invenție rezidă în posibilitatea extracției apei din miere, fără fracționare izotopică. Avantajul metodei propuse de noi constă în utilizarea unei fiole port-probă cu o suprafață de contact suficient de mare încât să permită extracția completă a apei din proba de miere și în același timp să asigure extracția unei cantități de apă suficiente pentru analiza izotopică ulterioară.

Revendicări

- 1) Instalație de distilare criogenică pentru extracția totală, fără fracționare izotopică, a apei din miere **caracterizată prin aceea că** este compusă dintr-un ansamblu de componente după cum urmează: fiolă colectoare 1, fiolă port probă 2, conectori fiole 3, punte de distilare 4, robinet pentru vid 5, vacuometru 6 și pompa de vid 7.
- 2) Instalație de distilare criogenică pentru extracția apei din miere conform punctului 1) caracterizată prin aceea că geometria fiolei port probă 2 este una conică, având diametrul bazei de $D_{\text{exterior}} = 50$ mm, înălțime $h = 200$ mm și diametru superior $D_i = 20$ mm ce asigură distribuția uniformă a probei de miere pe diametrul bazei, într-un strat cu o grosime cuprinsă între 1 – 1.5 mm.
- 3) Instalație de distilare criogenică pentru extracția totală, fără fracționare izotopică, a apei din miere conform punctului 1) și 2) **caracterizată prin aceea că** permite extracția completă a apei din proba de miere.
- 4) Instalație de distilare criogenică pentru extracția apei din miere conform punctului 1) caracterizată prin aceea că asigură o extracție totală a apei într-un interval de temperatură de 150-200 °C.

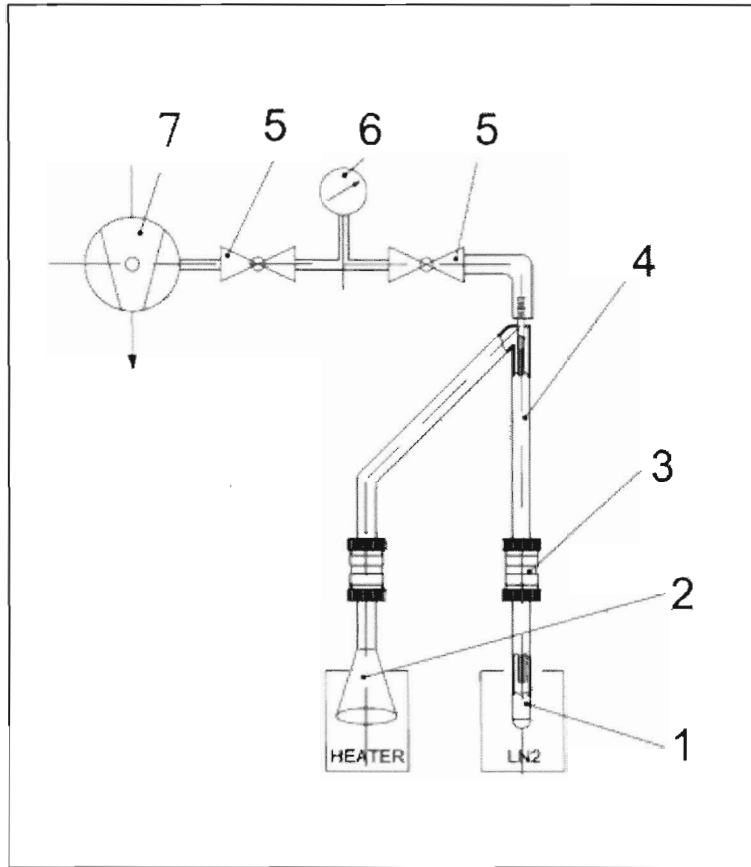


Fig. 1.