

UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

**Cu titlu de manuscris
C.Z.U.: 66.0+661.74**

ALIONA MEREUȚA

**OPTIMIZAREA TEHNOLOGIEI DE OBȚINERE A UNOR
OXIACIZI DIN DEȘEURILE OENOLOGICE**

05.17.10 – tehnologia produselor speciale

Autoreferat al tezei de doctor in științe chimice

**CHIȘINĂU
2004**

Teza a fost elaborată la Catedra Chimie Industrială și Ecologică
a Universității de Stat din Moldova

Conducător științific: **GHEORGHE DUCA**, acad. al AȘ RM,
dr hab. în științe chimice, prof. univ.

Consultant științific: **CORNELIU ONISCU**, dr inginer,
prof. univ. (Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași)

Referenți oficiali:

1. **PETRU PARASCA** - Doctor în științe chimice (Institutul Național al Viei și Vinului)
2. **ION BALASANIAN** – Doctor inginer, profesor universitar (Universitatea Tehnică „Gh. Asachi”, Iași, România)

Susținerea va avea loc la 30 aprilie 2004, ora 14.00 (aula 222/4) în ședința Consiliului științific specializat DH 30.05.17.10 de pe lângă Universitatea de Stat din Moldova pe adresa MD 2009, Chișinău, str. A. Mateevici, 60

Teza de doctorat poate fi consultată la biblioteca Universității de Stat din Moldova

Autoreferatul a fost expediat la 31 martie 2004

Secretar științific al
Consiliului științific specializat DH 30.05.17.10,
doctor în științe chimice, conferențiar universitar

Gonța Maria

Conducător științific: acad., dr hab.

Duca Gheorghe

Consultant științific: dr ing.

Oniscu Corneliu

Autorul

Mereuța Aliona

INTRODUCERE

Actualitatea temei. Industria vinicolă din Republica Moldova are un potențial de prelucrare a strugurilor de până la 1 mln tone, amplasat la cca 125 de întreprinderi. Din cauza lipsei materiei prime, în ultimii ani se achiziționează și se prelucreează doar 350 mii tone de struguri. În scopul obținerii unui sortiment variat de produse prețioase este important de a utiliza complex materia primă (strugurii), implementând procedee tehnologice fără deșeuri ori cu deșeuri minime.

Deșeurile vitivinicole reprezintă o sursă importantă pentru obținerea produselor speciale cu proprietăți specifice, care nu pot fi obținute pe cale sintetică. Astfel de produs este acidul tartric, care are un domeniu vast de utilizare în diferite ramuri ale industriei. Dintr-o tonă de struguri se poate obține 1,2 kg acid tartric. Respectiv, anual s-ar putea produce aproximativ 100 tone acid tartric cu implementarea tehnologiei de producere la numai 15 întreprinderi.

Industria vinicolă din țară dispune de tehnologii vechi de obținere a materiei prime pentru acidul tartric, astfel starea economică și financiară a întreprinderilor necesită implementarea unor tehnologii moderne.

În majoritatea țărilor cu industria vinicolă dezvoltată, prelucrarea resurselor secundare ale vinificației capătă o importanță tot mai mare, deoarece această problemă ține și de protecția mediului înconjurător.

Reieșind din considerentele expuse anterior, lucrarea este consacrată problemelor utilizării eficiente a produselor vinicole secundare în scopul obținerii unor produse speciale.

Scopul tezei constă în optimizarea și elaborarea unei tehnologii performante de producere a acidului tartric din deșeuri vinicole și sinteza unor derivați ai lui (dihidroxigenofumaratului de sodiu), orientate spre un consum redus de materiale auxiliare și resurse termo-energetice.

Pentru realizarea scopului propus au fost trasate următoarele sarcini:

- stabilirea condițiilor optime de dizolvare a compușilor tartrici din produsele vinicole secundare;
- stabilirea mecanismului și gradului de extracție al acidului tartric din soluție cu un extragent din clasa aminelor cu masă moleculară mare și corelației pentru gradul de extracție;
- separarea selectivă a hidroxiacizilor dintr-un amestec;
- elaborarea unui procedeu nou de obținere al acidului tartric;
- analiza chimică a produsului finit;
- modelarea și optimizarea metodei de sinteză a derivatului acidului tartric - dihidroxigenofumaratului de sodiu, utilizat ca antioxidant în tehnologia produselor alimentare.

Suportul metodologic și teoretico-științific

Suportul teoretico-științific îl constituie investigațiile științifice efectuate în bibliotecile USM, Tehnică, Națională, AGEPI, CNVV, "Gh. Asachi" și

“A.I.Cuza”, Iași folosind articole și reviste de specialitate, materialele conferințelor în domeniu și rețeaua INTERNET.

Cercetările au fost efectuate în laboratorul catedrei Chimie Industrială și Ecologică a Universității de Stat din Moldova și în laboratorul catedrei Ingineria Substanțelor Organice și Ingineria Biochimică, Universitatea Tehnică “Gh. Asachi”, Iași, România.

În scopul raționalizării lucrărilor experimentale s-a aplicat modelarea matematică a procesului de dizolvare al compușilor tartrici, de extracție al acidului tartric din soluție apoasă, de sinteză a dihidroxigenofumaratului de sodiu și prelucrarea statistică a datelor experimentale conform programării central-compozițională-ortogonală de ordinul II. Calculul s-a efectuat la computer după programul MathCAD 2000 Professional.

Toate determinările au fost efectuate într-un număr minim și suficient de repetări până se obțineau rezultatele reproductibile.

Noutatea științifică a rezultatelor obținute constă în următoarele:

- s-a demonstrat posibilitatea extracției acidului tartric din soluție apoasă cu o amină secundară dizolvată într-un solvent organic, aplicând metoda extracției reactive;
- s-a demonstrat posibilitatea separării selective prin extracție reactivă a acizilor malic și citric din soluția apoasă în care aceștia se găsesc în amestec cu acidul tartric;
- a fost elaborat un procedeu nou de obținere al acidului tartric din deșeurile vinicole, cu cheltuieli reduse de materiale și surse energetice și o calitate mai înaltă a produsului;
- s-au obținut noi sorbenți carbonominerali din deșeurile vinicole ce conțin kiezelghur sau perlit, utilizați în industria vinicolă pentru demetalizare, cu posibilități de regenerare;
- s-a propus o nouă metodă de cristalizare a acidului tartric din mediu apos prin distilarea apei din amestecul azeotrop, format la introducerea n-xilenului în soluția apoasă;
- s-a optimizat metoda de sinteză a DFH₃Na (antioxidant utilizat pentru stabilizarea vinului) din acidul tartric cu o performanță a procesului de două ori mai mare decât cea existentă.

Inovația cercetărilor efectuate este confirmată prin obținerea a 4 brevete de invenție naționale (Nr.1747 (MD); Nr. 2147 (MD); hot. de acord. Nr. 3694 (MD); hot. de acord. Nr. 3767 (MD)) și a 2 cereri de brevet (Nr 2002 – 0288, 2002 – 0275).

Semnificația teoretică și valoarea aplicativă a lucrării

În baza investigațiilor efectuate și rezultatelor obținute a fost elaborat un procedeu nou de obținere al acidului tartric din deșeurile vinicole, care poate fi implementat la întreprinderi specializate.

Sorbenții carbonominerali obținuți din deșeuri de kiezelghur sau perlit vor fi utilizați în industria vinicolă pentru demetalizare, înlocuind hexacianoferatul (II) de potasiu, care formează deșeuri toxice.

Optimizarea metodei de sinteză a dihidroxigenofumaratului de sodiu permite implementarea lui pe scară industrială în calitate de antioxidant folosit pentru stabilizarea vinului.

Rezultatele cercetărilor obținute au fost folosite pentru instruirea studenților în domeniul tratării deșeurilor vinicole și la elaborarea tezelor anuale și de licență.

Aprobarea rezultatelor.

Rezultatele cercetărilor au fost expuse și discutate la ședințele Catedrei Chimie Industrială și Ecologică; Conferințele științifice republicane ale tinerilor cercetători "Chimia ecologică și estimarea riscului chimic", USM, Chișinău (1999, 2001, 2003); Conferința Științifică a corpului didactico-științific a USM, Chișinău (2000); 2nd International Congress on Waste Management, WASTETECH, Moscow, 2001; The second international conference on Ecological Chemistry, Chișinău, 2002; Expozițiile Internaționale Specializate INFOINVENT, Chișinău – 2000, 2003; Expoziția ECOTEHNOLOGII 2003: Tehnologii, instalații și aparate utilizate în protecția mediului, Iași, România.

În domeniul tezei de doctorat au fost publicate 20 lucrări științifice, inclusiv: 6 articole, 4 brevete și 10 teze la conferințe republicane, naționale și internaționale.

Cuvinte – cheie: produse vinicole secundare, deșeuri vinicole, acid tartric, tartrat de calciu, compuși tartrici, modelarea procesului, optimizarea procesului, extracție reactivă, dihidroxigenofumaratul de sodiu.

Volumul și structura lucrării.

Teza este expusă în 113 pagini și conține 35 figuri și 22 tabele. Lucrarea include introducerea, 6 capitole (revista literaturii, materialul și metodele de studiu și 4 capitole de rezultate și discuții), sinteza rezultatelor obținute, concluzii și recomandări, bibliografia și rezumate în trei limbi (română, rusă și engleză), anexe. Lista bibliografică enumără 149 titluri.

CONȚINUTUL DE BAZĂ AL LUCRĂRII

Capitolul 1. Stadiul cercetărilor în obținerea acidului tartric din deșeurile vinicole include sinteza literaturii în domeniul tratării și valorificării deșeurilor vinicole utilizate ca materie primă pentru obținerea unor produse speciale și, în deosebi, a acidului tartric. Pornind de la experiența țărilor avansate în prelucrarea produselor vinicole secundare, de la tehnologiile existente de obținere a tartratului de var și necesitatea producerii acidului tartric, constatăm că

tema cercetărilor de față este importantă și actuală, deoarece acidul tartric este un produs natural, folosit în diferite ramuri industriale (alimentară, panificație, farmaceutică, fotochimică, chimică, textilă, electrotehnică etc), însă costul acestuia limitează domeniul de utilizare.

Sursele bibliografice de specialitate elucidează preponderent necesitatea elaborării unor tehnologii performante de producere ale acidului tartric, cu posibilitatea de a obține rezultate eficiente cu consum redus de materiale auxiliare și resurse termo-energetice. Ca urmare, se impune aplicarea noilor procedee și metode de purificare ale soluției compușilor tartrici, de extracție ale acidului tartric și cristalizarea lui. Aceste aspecte pot fi dezvoltate prin folosirea sorbenților minerali la purificarea soluțiilor în schimbul ferocianurii (II) de potasiu, excluderea producerii tartratului de calciu și utilizarea schimbului de ioni pentru obținerea acidului tartric nemijlocit din reziduurile vinicole.

Capitolul 2. Obiectul de studiu, aparate și metode de cercetare

În calitate de obiecte de cercetare au fost utilizate: tescovina, piatra de vin, sedimentele de drojii de vin, vinasa, corzile și frunzele viței de vie și alte sedimente ce conțin compuși tartrici.

Analiza chimică a obiectului de studiu a inclus determinarea coeficientului de impuritate prin metoda gravimetrică și a conținutului de acid tartric prin metoda spectrofotometrică.

În acest capitol se prezintă echipamentele experimentale utilizate (aparat de extracție cu agitare vibratorie, instalație pentru distilarea azeotropă, instalație de laborator pentru obținerea acidului tartric prin metoda extracției reactive), aparate (spectrofotometru tip Spectromom 410 VIS; fotocolorimetru ФЭК-М; centrifugă MLW T23D; polarimetru; pH-metru; balanță tehnică de laborator cu clasa a II-a și a III-a de precizie; balanță analitică; dulap pentru uscare; reșou electric; cuptor electric; baie de apă; refrigerent; exicator; termometru etc) și metode de cercetare a materiei prime și a produsului finit (gravimetrică, spectrofotometrică, titrimetrică, polarimetrică).

Au fost experimentate etapele de bază pentru obținerea acidului tartric pe instalație de laborator: procesele de dizolvare a tartraților din deșeurile vinicole, de purificare a soluției compușilor tartrici, de extracție a acidului tartric prin schimb ionic și de cristalizare prin distilarea apei din amestecul azeotrop al xilenului, în care acidul respectiv este insolubil.

Acidul tartric obținut prin metoda extracției reactive a fost supus unei analize chimice a calității: determinarea concentrației procentuale a acidului tartric, a cenușei, a substanțelor insolubile în apă, concentrației de masă a clorurilor, sulfaților, fosfaților, fierului, calciului și plumbului. Metodele de analiză ale parametrilor indicați corespund ГОСТ - 5817-77.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Capitolul 3. Modelarea și optimizarea procesului de dizolvare al compușilor tartrici din deșeurile vinicole

Principala sursă din care se obține industrial acidul tartric este sarea acidă de potasiu. Prezintă interes conținutul de acid tartric și în alte produse secundare vinicole, dacă ele pot fi folosite ca materie primă pentru producerea industrială a acidului tartric.

S-a analizat experimental conținutul de acid tartric în mai multe deșeuri vinicole, iar rezultatele obținute sunt redată în tabelul 1.

Tabelul 1.

Conținutul acidului tartric în unele produse secundare vinicole

Produsele vinicole secundare	Conținutul AT, %
Coarcele și frunza de vie (lunile iulie-august)	3 - 7 %
Ciorchini	0,1 - 0,2 %
Tescovina	0,5 - 2 %
Drojii lichide de vin	12 - 17 %
Drojii uscate	22 - 30 %
Drojii depuse la fermentarea mustului	30 - 40 %
Drojii depuse cu piatra de vin	38 - 40 %
Sedimente depuse la limpezirea sucului	65 - 73 %
Piatra de vin	65 - 78 %

Putem constata, că nu este rentabil de a obține acid tartric doar din tescovină și ciorchini, restul produselor vinicole secundare pot servi ca materie primă pentru producerea compușilor tartrici.

În produsele vinicole secundare predomină sărurile acidului tartric ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$, $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, etc), conținutul acidului tartric în stare liberă este mult mai mic. Pentru ca randamentul de obținere al acestui acid să fie maxim este necesar ca toți compușii tartrici să fie trecuți din starea insolubilă în cea solubilă în soluție.

Studiile experimentale de mai departe au constatat în stabilirea condițiilor și parametrilor ce influențează asupra procesului de dizolvare al compușilor tartrici din piatra de vin și drojdiile de vin presate. S-au analizat următorii factori: temperatura amestecului, timpul de dizolvare, raportul de flotă dintre solvent și masa uscată, deoarece acești parametri influențează direct asupra performanței procesului și costului produsului finit.

Datele obținute experimental denotă faptul că este necesar de a stabili o corelație matematică între performanța procesului și parametrii ce influențează asupra lui. Domeniul de valori al acestor variabile a fost selectat conform testelor preliminare și este considerat ca fiind regiune optimă pentru dizolvarea tartraților. Informațiile privind dimensiunea domeniului de valori al variabilelor de decizie sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2**Corespondența dintre valorile naturale și codificate ale factorilor ($\alpha=1,215$)**

Variabilă proces	Cod	Variabile reale ale nivelurilor codificate					Interv. variație
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$	
Timpul, min	X_1	7,85	10	20	30	32,15	10
Temperatura, °C	X_2	17,85	20	30	40	42,15	10
Raportul flotal	X_3	0,9	1	1,5	2	2,1	0,5

În vederea stabilirii ecuației de regresie a procesului de dizolvare a fost realizat un program factorial de experimentare prin modificarea simultană a factorilor implicați în desfășurarea procesului. Strategia experimentală adoptată reprezintă un program ortogonal de ordinul doi de tip 2^3 . În conformitate cu acest program s-au obținut valorile experimentale ale randamentului de dizolvare Y , care de fapt reprezintă valorile reale ale răspunsului sistemului (tabelul 3).

În consecință, procesul de dizolvare al tartraților din drojdia de vin este descris cu următoarea ecuație de regresie:

$$\hat{Y} = 83,801 + 1,401x_2 + 2,404x_3 + 4,838x_1^2 - 2,202x_1x_2 - 2,955x_1x_3$$

Concordanța dintre ecuație și datele experimentale se verifică pe baza aplicării testului Fischer (F_c) cu valoarea tabelată (F_t). Astfel, $F_c = 177,702$, iar $F_t = 240,54$. Deoarece $F_c < F_t$ modelul matematic de regresie stabilit este considerat un model adecvat.

Tabelul 3**Matricea de planificare a experimentului PO2 (n=3)**

Nº ex.	X_1	Timpul, min	X_2	Temperatura, °C	X_3	Raport flotal	Y , % (practic)
1	+1	30	+1	40	+1	2	84,42
2	-1	10	+1	40	+1	2	94,47
3	+1	30	-1	20	+1	2	89,94
4	-1	10	-1	20	+1	2	89,94
5	+1	30	+1	40	-1	1	91,45
6	-1	10	+1	40	-1	1	88,44
7	+1	30	-1	20	-1	1	91,95
8	-1	10	-1	20	-1	1	81,40
9	$+\alpha$	32,15	0	30	0	1,5	90,45
10	$-\alpha$	7,85	0	30	0	1,5	89,44
11	0	20	$+\alpha$	42,15	0	1,5	84,42
12	0	20	$-\alpha$	17,85	0	1,5	76,38
13	0	20	0	30	$+\alpha$	2,1	92,46
14	0	20	0	30	$-\alpha$	0,9	75,37
15	0	20	0	30	0	1,5	89,44

În figurile 1, 2 și 3 sunt ilustrate influențele factorilor procesului asupra randamentului de dizolvare.

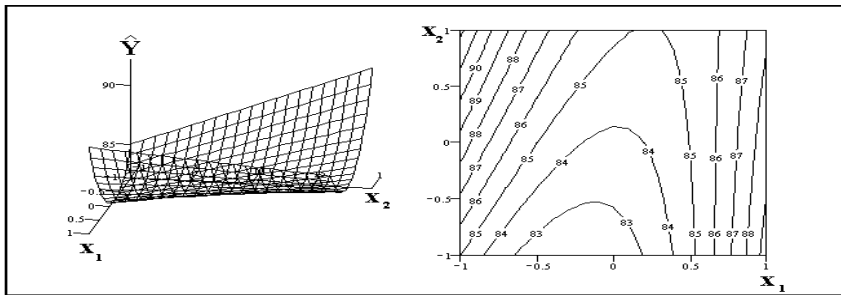


Figura 1. Reprezentarea spațială și graficul de contur al suprafeței de răspuns pentru $X_3=0$.

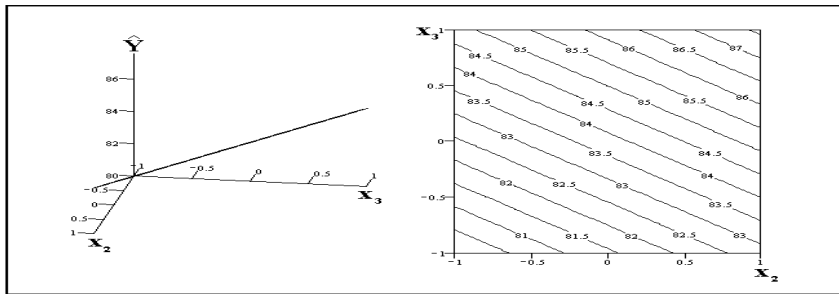


Figura 2. Reprezentarea spațială și graficul de contur al suprafeței de răspuns pentru $X_1=0$.

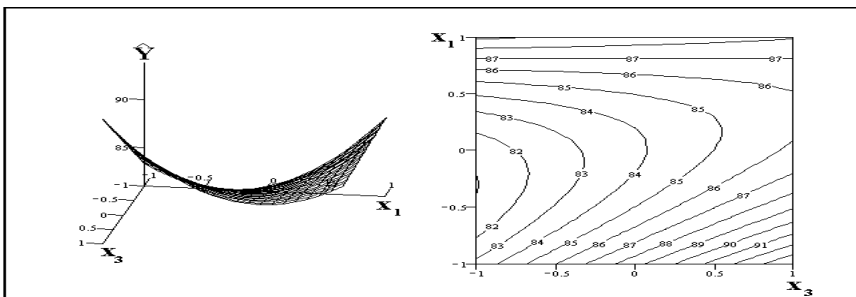


Figura 3. Reprezentarea spațială și graficul de contur al suprafeței de răspuns pentru $X_2=0$.

Din diagramele de contur se observă ușor că cel mai bine contribuie la randamentele superioare variabila X_3 datorită coeficientului pozitiv semnificativ corespunzător termenului liniar din ecuația de regresie, în acest mod creșterea valorii factorului X_3 implică randamente superioare de dizolvare. Cea mai mică influență asupra randamentului de dizolvare i se atribuie factorului X_1 .

În momentul în care a fost stabilit modelul matematic al procesului prin aplicarea tehnicii de modelare, problema optimizării procesului de dizolvare al tartraților rezidă în stabilirea maximului funcției obiectiv (ecuației de regresie) în condițiile existenței unor restricții suplimentare la care sunt supuși factorii procesului.

Forma explicită a ecuației canonice capătă aspectul următor:

$$\hat{Y} - 97,601 = -0,622\chi_2^2 + 5,46\chi_3^2$$

Valoarea optimă maximă a randamentului de dizolvare calculată conform modelului s-a obținut egală cu 97,77% pentru următoarele valori ale variabilelor cod $X_1 = -1,106$, $X_2 = 1,135$, $X_3 = 1,045$, iar valorile naturale optime ale variabilelor procesului, precum și randamentul de dizolvare al tartraților verificat experimental în acest punct sunt: timpul – 10 min, temperatura – 41,5°C, raportul molar-2 și respectiv randamentul, $Y = 96,8\%$.

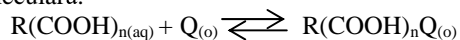
Randamentul experimental obținut în condițiile optime adoptate reprezintă cel mai bun randament de dizolvare al compușilor tartrici din drojdia de vin. Dar, dacă am lua în considerație beneficiu economic maxim posibil, atunci cel mai bun randament de dizolvare al compușilor tartrici din drojdia de vin, conform rezultatelor experimentale obținute, poate fi considerat cel de 92 %, cu următoarele condiții optime de realizare ale procesului: timp – 30 min, temperatura – 20°C, raportul molar 1.

Capitolul 4. Studiul extracției reactive a oxiacizilor organici obținuți în rezultatul dizolvării compușilor tartrici din deșeurile oenologice

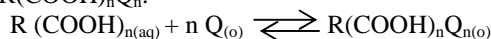
Abordarea studiului separării acidului tartric prin extracție reactivă s-a efectuat în ideea simplificării fluxului tehnologic de separare. În acest scop, a fost propus un mecanism original de realizare a extracției reactive cu o amină, denumită comercial Amberlite LA-2, dizolvată într-un solvent organic (acetat de butil) și s-au stabilit influențele principalilor parametri ai procesului. Aceste influențe s-au regăsit, în final, în ecuația de regresie stabilită.

În funcție de raportul molar dintre componentii sistemului, respectiv dintre oxiacidul organic și extractant, se disting trei tipuri de reacții chimice interfaciale prin intermediul cărora se realizează extracția reactivă:

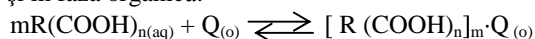
a) în condițiile unui raport m:p apropiat de 1, la formarea complexului hidrofob vor participa oxiacidul organic și extractantul în proporție echimoleculară:



b) pentru rapoarte molare dintre oxiacidul organic și extractant mult mai mici decât 1 ($m:p \ll 1$), extracția reactivă decurge cu formarea în faza organică a unor complecși $R(\text{COOH})_n Q_n$:



c) dacă se supun extracției reactive în solvenți nepolari (de exemplu, acetatul de butil) oxiacizii organici existenți în concentrații inițiale ridicate în soluția apoasă, există posibilitatea apariției așa-numitei a treia fază, care reprezintă o emulsie stabilă, cu un conținut ridicat de complecși acizi, insolubili atât în faza apoasă, cât și în faza organică:



În acest context, se prezintă rezultatele unui studiu privind mecanismul individual de extracție reactivă al acidului tartric din soluția apoasă utilizând extractantul Amberlite LA-2 în acetat de butil. Extracția reactivă s-a realizat la un raport volumic între faza apoasă și faza organică de 1:1 și pentru o separare mai rapidă a emulsiei și a majorării randamentului de extracție, în solventul organic s-a adăugat octanol - 1, component ce mărește solubilitatea complexului acid în faza extract.

Pentru studiul extracției individuale a acidului tartric s-au folosit soluții apoase cu următoarele concentrații inițiale: 0,5 – 50 g/l. Extracția reactivă s-a realizat cu o soluție de 42 g/l Amberlite LA-2 în acetat de butil. Timpul de extracție a fost de 1 minut.

Randamentul extracției reactive s-a calculat cu expresia :

$$Y = (1 - C_{\text{ar}}/C_a) \cdot 100\%, \text{ unde}$$

Y – randamentul extracției reactive; C_{ar} – concentrația acidului tartric în rafinat, g/l; C_a – concentrația inițială a acidului tartric în faza apoasă, g/l.

Randamentele teoretice de extracție, corespunzătoare mecanismelor propuse, au fost calculate la fel ca cele practice, în ipoteza că extractantul reacționează în totalitate cu oxiacizii organici conform formulei:

$$\eta = [1 - (C_{\text{acid}} - C_{\text{amină}}) / C_{\text{acid}}] \cdot 100 \%$$

Rezultatele obținute experimental au fost comparate cu valorile teoretice corespunzătoare mecanismelor posibile de extracție a,b,c (figura 4).

Analizând mecanismul individual de extracție reactivă al acidului tartric se constată că până la o concentrație de 7,6 g/l acid tartric extracția reactivă decurge conform mecanismului **a** ($R(\text{COOH})_2 Q_2$). La creșterea concentrației acidului tartric în soluția apoasă se stabilește un mecanism intermediar înscris între mecanismul **a** și **b** prezentat mai sus.

Acest fapt poate fi explicat prin formarea unor dimeri ai acidului tartric, care face posibil ca o moleculă de Amberlite LA -2 să extragă mai mult de o moleculă de acid tartric.

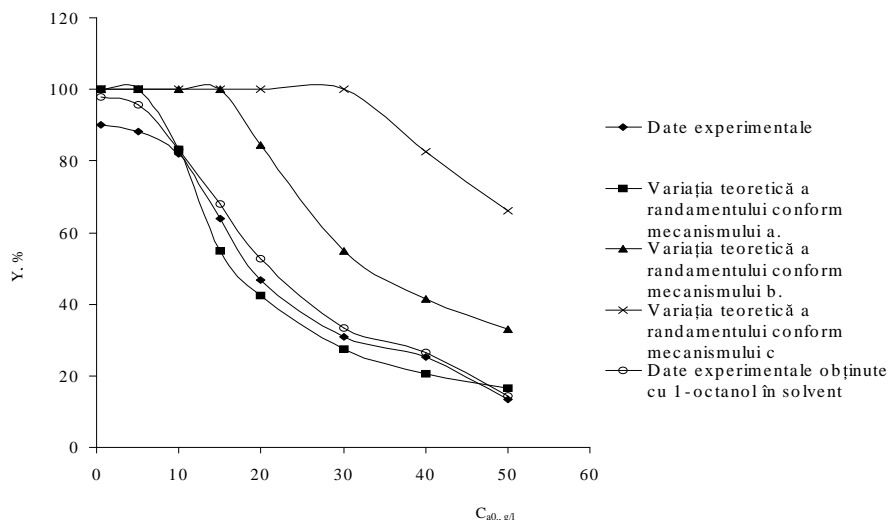


Figura 4. Variația randamentului extracției reactive a acidului tartric cu concentrația sa în faza apoasă

Modelarea matematică a procesului de extracție reactivă, ca și în cazul modelării procesului de dizolvare al compușilor tartrici, a urmărit stabilirea unei corelații empirice dintre randamentul de extracție și factorii care influențează procesul.

Soluția de acid tartric cu concentrația 5 g/l a constituit faza apoasă a procesului de extracție. Faza organică a fost constituită din acetatul de butil în care a fost dizolvat, în diverse cantități, extractantul Amberlite LA-2. Extracția reactivă s-a realizat la un raport volumic de 1:1, lucrându-se cu volume de 25 ml.

Factorii ce influențează nemijlocit performanța procesului de extracție a acidului tartric din mediu apos sunt: concentrația aminei (X_1 , g/l), durata de extracție (X_2 , s) și intensitatea vibrației agitatorului (X_3 , m/s). Informațiile privind dimensiunea domeniului de valori ale variabilelor de decizie sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4.

Correspondența dintre valorile naturale și codificate ale factorilor ($\alpha = 1,215$)

Variabilă proces	Cod	Valori reale ale nivelurilor codificate					Inter. variaț
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$	
Concentrația aminei (g/l)	X_1	15,7	20,0	40,0	60,0	64,3	20,0
Durata de extracție (s)	X_2	14	20	50	80	86	30
Intensitatea vibrației (m/s)	X_3	39,2	50,0	100,0	150,0	160,7	50,0

S-au obținut valorile experimentale ale randamentului de extracție Y, care, de fapt, reprezintă valorile reale ale răspunsului sistemului (tabelul 5).

Tabelul 5

Matricea de planificare a experimentului P.O. 2 (n=3)

№ ex	X ₁	Concentrația aminei, g/l	X ₂	Timpul extracției, s	X ₃	Intensitatea vibrației, m/c	Y, % (practic)
1	1	60	1	80	1	150	99,12
2	-1	20	1	80	1	150	85,41
3	1	60	-1	20	1	150	98,12
4	-1	20	-1	20	1	150	85,83
5	1	60	1	80	-1	50	99,79
6	-1	20	1	80	-1	50	85,41
7	1	60	-1	20	-1	50	98,75
8	-1	20	-1	20	-1	50	82,08
9	α	64,3	0	50	0	100	99,16
10	-α	15,7	0	50	0	100	75,00
11	0	40	α	86	0	100	99,16
12	0	40	-α	14	0	100	76,66
13	0	40	0	50	α	160,7	98,12
14	0	40	0	50	-α	39,2	98,00
15	0	40	0	50	0	100	97,50
16	0	40	0	50	0	100	98,14

Procesul de extracție al acidului tartric din soluția apoasă cu ajutorul extractantului Amberlite LA-2 este descris cu ajutorul ecuației de regresie:

$$\hat{Y} = 90.383 + 7.889 \cdot x_1 + 2.948 \cdot x_2 - 3.358 \cdot x_1^2 - 2.795 \cdot x_2^2 + 4.086 \cdot x_3^2$$

În figurile 5, 6 și 7 sunt ilustrate influențele factorilor procesului asupra randamentului de extracție. Din diagramele de contur se observă că cel mai bine contribuie la randamente superioare variabila X₁ datorită coeficientului pozitiv semnificativ corespunzător termenului liniar din ecuația de regresie, în acest mod creșterea valorii factorului X₁ implică randamente superioare de extracție. Într-o măsură mai mică, creșterea valorii variabilei X₂, de asemenea, va contribui la performanțe relativ ridicate ale procesului. Cea mai mică influență asupra randamentului de extracție i se atribuie factorului X₃.

În rezultatul optimizării procesului de extracție forma explicită a ecuației canonice capătă următorul aspect:

$$\hat{Y} - 98.794 = -3.358 \cdot \chi_1^2 - 2.795 \cdot \chi_2^2 + 4.086 \cdot \chi_3^2$$

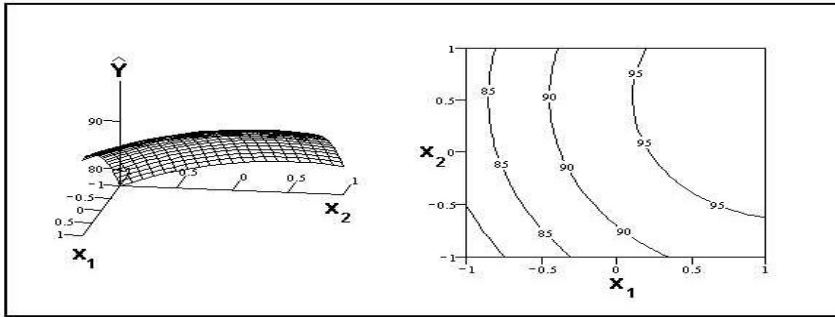


Figura 5. Reprezentarea spațială și graficul de contur al suprafeței de răspuns pentru $X_3=0$.

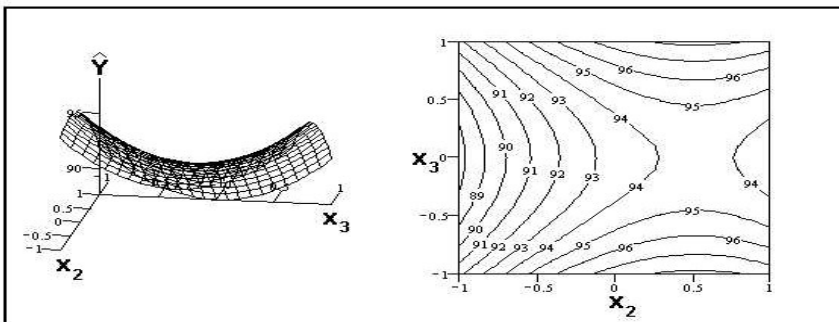


Figura 6. Reprezentarea spațială și graficul de contur al suprafeței de răspuns pentru $X_1=0$.

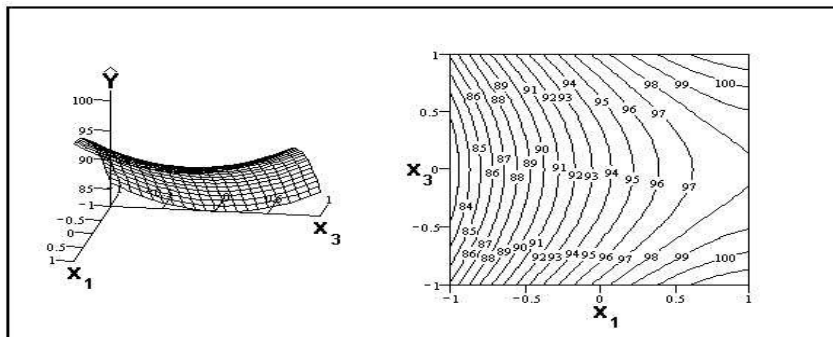


Figura 7. Reprezentarea spațială și graficul de contur al suprafeței de răspuns pentru $X_2=0$.

Valoarea optimă (maximă) a randamentului de extracție, calculată conform modelului, s-a obținut egală cu 100,00 % pentru următoarele valori ale variabilelor cod $X_1=1,175$; $X_2=0,527$; $X_3=0,543$, iar valorile naturale optime ale variabilelor procesului precum și randamentul de extracție verificat experimental în acest punct sunt: concentrația aminei - 63,5 g/l, durata de extracție -66 s, intensitatea vibrației - 127,1 m/s și respectiv randamentul, $Y - 99,93\%$.

S-a analizat posibilitatea separării selective a acizilor carboxilici din soluția rezultată la dizolvarea compușilor tartrici din produsele vinicole secundare. În acest scop, au fost stabilite inițial mecanismele extracției individuale ale acizilor citric și malic, deoarece anume acești acizi predomină într-o cantitate mai mare.

În scopul stabilirii condițiilor de realizare a extracției selective, mai întâi, s-a analizat variația randamentului extracției acidului tartric, pe de o parte, și a randamentului global de extracție al acizilor secundari, pe de altă parte, menținându-se constantă concentrația inițială a acidului tartric. S-au supus extracției 25 ml soluție apoasă, care conținea 5 g/l acid tartric și respectiv 0,5 – 4 g/l acizi malic și citric, cu 25 ml Amberlite LA-2 (20 g/l) în acetat de butil. Datele obținute sunt prezentate grafic în figura 8.

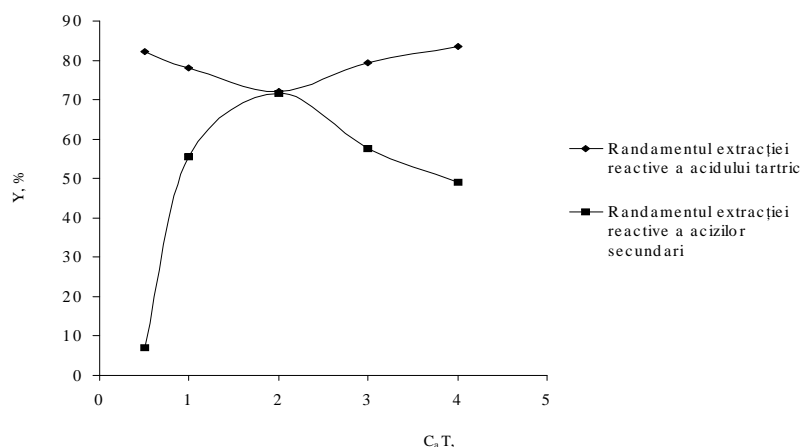


Figura 8. Influența concentrației inițiale totale, a acizilor malic și citric asupra randamentului de extracție (C_a acid tartric = 5 g/l).

Analizând datele din figura 8 se constată că la concentrații mici ale acizilor secundari (0,5 g/l) randamentul de extracție al acidului tartric este de 82,2% și al acizilor secundari 7%, iar odată cu creșterea concentrației acizilor secundari (malic și citric) la 2 g/l randamentul de extracție al acidului tartric scade la 72 %, iar cel al acizilor malic și citric crește aproximativ la 72 %. Prin urmare,

odată cu creșterea concentrației acizilor secundari are loc reducerea eficacității extracției acidului tartric.

În continuare, s-au supus extracției 25 ml soluție apoasă, care conținea 5 g/l acid tartric, 2 g/l acid malic și 0,25 g/l acid citric, cu 25 ml acetat de butil ce conținea diferite cantități de amină cuprinse în limitele 0 – 50 g/l Amberlite LA-2.

Rezultatele obținute sunt prezentate grafic în figura 9.

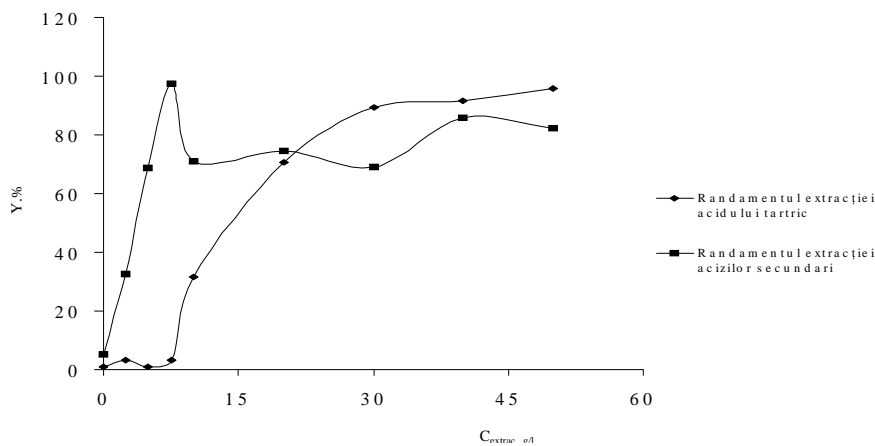


Figura 9. Influența concentrației extractantului asupra randamentului extracției

Capitolul 5. Obținerea acidului tartric din deșeurile oenologice prin extracția reactivă

Tehnologia de obținere a acidului tartric elaborată în baza datelor experimentale lărgeste domeniul de utilizare a materiei prime ce conține compuși tartrici, mărește gradul de puritate al produsului și asigură un conținut redus de reactivi chimici.

Ea include dizolvarea compușilor tartrici, filtrarea și purificarea soluției, extracția prin schimbul ionic a acidului tartric și cristalizarea acestuia, unde în calitate de extragent se folosește un anionit puternic bazic din grupa aminelor secundare, denumit comercial Amberlite LA-2 dizolvat în acetat de butil. Reextracția acidului tartric se efectuează cu ajutorul soluției de HCl până la obținerea pH-ului soluției egal cu 2,5-3,0, iar cristalizarea acidului tartric din soluția apoasă se petrece prin distilarea apei din amestecul azeotrop cu xilen, solvent în care acidul tartric este practic insolubil, și care se adaugă în raport de 1:1 (fig. 10). Deșeurile rezultate la filtrarea soluțiilor sunt valorificate în scopul obținerii sorbenților carbon-minerali, utilizați în procesul de purificare. Metoda de obținere a acestor sorbenți a fost brevetată.

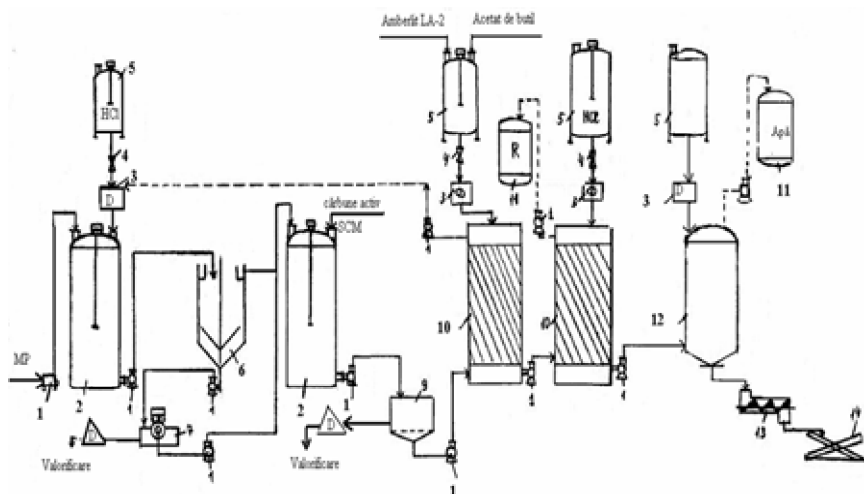


Figura 10. Schema tehnologică de obținere a acidului tartric prin extracția reactivă

1 – pompă, 2 – omogenizator, 3 – dozator, 4 – ventil pe conductă, 5 - rezervor cu agitator, 6 – decantator, 7 – filtru rotativ, 8 – colector deșeuri, 9 – filtru cu nisip, 10 – extractor lichid-lichid (tip Podbielniak), 11 – recipient, 12 – distilator în vid, 13 – șneac, 14 – uscător.

Rezultatele controlului chimic al cristalelor de acid tartric obținute ne arată că ele corespund cerințelor înaintate de FOCT 5817- 77.

S-a calculat sinecostul produsului (AT), ce poate fi obținut aplicând tehnologia propusă în această lucrare și tehnologia existentă. S-au luat pentru prelucrare 100 dal de drojzii vinicole în stare lichidă cu conținutul acidului tartric de 10%. S-au obținut următoarele prețuri pentru 1 kg de acid tartric: prin tehnologia existentă - 420 lei și cea propusă în această teză - 300 lei.

Capitolul 6. Modelarea și optimizarea procesului de obținere a dehidroxigenofumaratului de sodiu din acidul tartric

La ora actuală în vederea stabilizării potențialului de oxido-reducere în procesul de obținere a materiei prime vinicole se utilizează o serie de conservanți. În acest sens, se urmărește elaborarea procedeeleor ce implică utilizarea unor substanțe endogene ale vinului datorită netoxicității acestora pentru organismul uman. Din această categorie face parte și dihidroxigenofumaratul de sodiu.

Există două metode de sinteză a dihidroxigenofumaratului de sodiu prin oxidarea acidului tartric conform reacției Fenton. Dezavantajul metodelor constă în folosirea nerațională a substanțelor inițiale, în special a acidului tartric, cât și în obținerea unor randamente mici în produs finit.

În ideea realizării unor performanțe superioare de obținere a produsului finit în calitate de criteriu de optimizare a fost ales randamentul de sinteză a dihidroxigenofumaratului de sodiu.

Metoda de sinteză a antioxidantului constă în oxidarea acidului tartric cu peroxid de hidrogen la temperatura $-5^{\circ}\text{C} \div -3^{\circ}\text{C}$ în prezența catalizatorului Fe^{2+} și a hidrochinonei. Pentru separarea acidului dihidroxifumaric din soluția apoasă se adaugă clorură de sodiu în ideea sedimentării precipitatului care se formează.

Studiul modelării procesului de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu urmărește stabilirea corelației dintre variabilele (parametri) ce influențează semnificativ obținerea rentabilă a produsului finit (peroxidul de hidrogen, clorura de sodiu, sarea lui Mohr și hidrochinona) și performanța procesului.

Informațiile privind dimensiunea domeniului de valori ale variabilelor de decizie sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6.

Correspondența dintre valorile naturale și codificate ale factorilor ($\alpha = 2,04$)

Variabilă proces	Cod	Valori reale ale nivelurilor codificate					Interv. variație
		$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$	
$v \text{H}_2\text{O}_2$, [mol]	X_1	0,2	0,4	0,7	1,0	1,4	0,3
$m \text{NaCl}$, [g]	X_2	45,0	90,0	157,5	225,0	315,0	167,5
$m (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, [g]	X_3	2,10	4,20	7,35	10,50	14,70	3,15
$m \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, [g]	X_4	0,075	0,150	0,262	0,375	0,525	0,112

S-au obținut valorile experimentale ale randamentului de sinteză a dihidroxigenofumaratului de sodiu Y , care reprezintă valorile reale ale răspunsului sistemului (tabelul 7).

Procesul de obținere al dihidroxifumaratului acid de sodiu din acidul tartric este descris cu ajutorul ecuației de regresie:

$$\hat{Y} = 14.414 + 4.049 \cdot x_1 + 2.886 \cdot x_2 - 3.901 \cdot x_4 - 1.808 \cdot x_1^2 + 2.944 \cdot x_1 x_2$$

În figurile 11, 12 și 13 sunt ilustrate dependențele randamentului de sinteză a dihidroxifumaratului acid de sodiu în funcție de factorii procesului. Din diagramele de contur se observă că cel mai bine contribuie la randamente superioare variabila X_1 , acest fapt se datorează coeficientului pozitiv semnificativ corespunzător termenului liniar din ecuația de regresie, în acest mod creșterea valorii factorului X_1 implică realizarea unor randamente superioare de sinteză. Într-o măsură mai mică, creșterea valorii variabilei X_2 , de asemenea, va contribui la performanțe ridicate ale procesului. Factorul X_4 influențează în mod indirect randamentul de sinteză, adică, odată cu creșterea valorii acestui factor randamentul

procesului obține valori mai mici. Variabila X_3 influențează în mod nesemnificativ performanța procesului, deoarece, în conformitate cu testul Student, aceasta a fost eliminată din expresia matematică a ecuației de regresie.

Tabelul 7.

Matricea de planificare a experimentului de tip 2^4

Nº ex	X_1	γ H ₂ O ₂ , mol	X_2	m N ₂ Cl, g	X_3	m (NH ₄) ₂ SO ₄ , g	X_4	m C ₆ H ₄ (OH) ₂ , g	Y, %
1	1	1,0	1	225,0	1	10,50	1	0,375	26,20
2	-1	0,4	-1	90,0	1	10,50	1	0,375	0,80
3	1	1,0	-1	90,0	-1	4,20	1	0,375	15,20
4	-1	0,4	1	225,0	-1	4,20	1	0,375	9,70
5	1	1,0	-1	90,0	1	10,50	-1	0,150	17,26
6	-1	0,4	1	225,0	1	10,50	-1	0,150	10,60
7	1	1,0	1	225,0	-1	4,20	-1	0,150	32,24
8	-1	0,4	-1	90,0	-1	4,20	-1	0,150	12,42
9	1	1,0	-1	90,0	1	10,50	1	0,375	0,50
10	-1	0,4	1	225,0	1	10,50	1	0,375	1,00
11	1	1,0	1	225,0	-1	4,20	1	0,375	22,20
12	-1	0,4	-1	90,0	-1	4,20	1	0,375	7,00
13	1	1,0	1	225,0	1	10,50	-1	0,150	28,00
14	-1	0,4	-1	90,0	1	10,50	-1	0,150	9,20
15	1	1,0	-1	90,0	-1	4,20	-1	0,150	27,20
16	-1	0,4	1	225,0	-1	4,20	-1	0,150	10,20
17	0	0,7	0	157,5	0	7,35	0	0,262	15,70
18	α	1,4	0	157,5	0	7,35	0	0,262	0,00
19	$-\alpha$	0,2	0	157,5	0	7,35	0	0,262	6,00
20	0	0,7	α	315,0	0	7,35	0	0,262	15,00
21	0	0,7	$-\alpha$	45,0	0	7,35	0	0,262	5,80
22	0	0,7	0	157,5	α	14,70	0	0,262	14,00
23	0	0,7	0	157,5	$-\alpha$	2,10	0	0,262	9,30
24	0	0,7	0	157,5	0	7,35	α	0,525	0,00
25	0	0,7	0	157,5	0	7,35	$-\alpha$	0,075	13,40

În vederea determinării punctului optim funcția scop a fost adusă la forma canonică. Forma explicită a ecuației canonice capătă următorul aspect:

$$\hat{Y} - 26.386 = -2.631 \cdot \chi_1^2 + 0.823 \cdot \chi_2^2$$

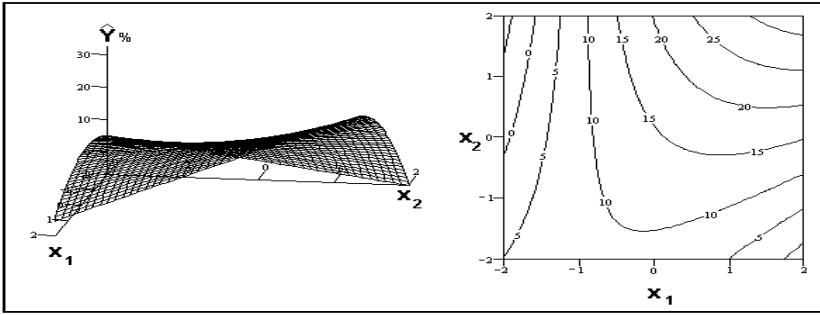


Figura 11. Reprezentarea spațială și graficul de contur al suprafeței de răspuns pentru $X_4=0$.

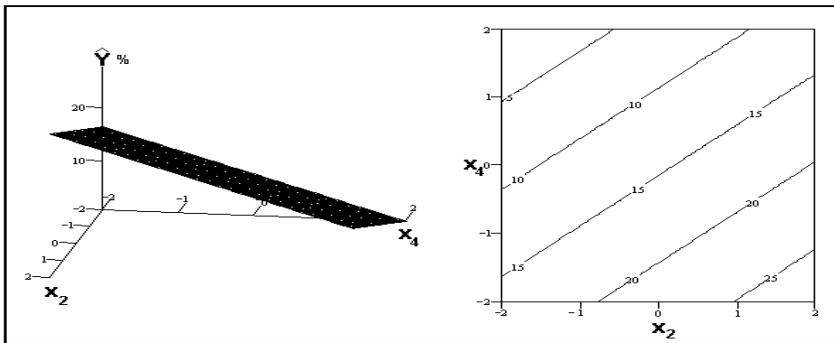


Figura 12. Reprezentarea spațială și graficul de contur al suprafeței de răspuns pentru $X_1=0$.

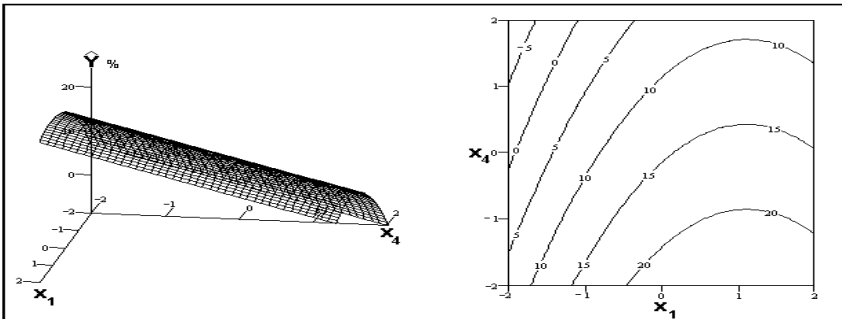


Figura 13. Reprezentarea spațială și graficul de contur al suprafeței de răspuns pentru $X_2=0$.

Valoarea optimă (maximă) a randamentului calculată conform modelului s-a obținut egală cu 40,64 % pentru următoarele valori ale variabilelor cod $x_1=2,0$; $x_2=2,0$; $x_4=-2,0$, iar valorile naturale optime ale variabilelor procesului precum și randamentul de sinteză verificat experimental în acest punct sunt: $v \text{ H}_2\text{O}_2 - 1,3\text{mol}$, $m \text{ NaCl} - 292,5\text{g}$, $m (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - 4,20\text{g}$ (valoare constantă adoptată), $m(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2) - 0,07\text{g}$ și respectiv, randamentul, $Y - 36,7\%$.

CONCLUZII GENERALE

1. S-a elaborat un procedeu nou de obținere al acidului tartric din deșeurile vinicole, care oferă o calitate a produsului finit mai înaltă, cu un consum redus de materiale și surse energetice, un sinecost al produsului finit de 300 lei și un beneficiu economic de aproximativ 20 mln lei / an.
2. S-au obținut noi sorbenți carbonominerali din deșeurile vinicole, rezultate la filtrarea vinului prin filtru cu tambur rotativ, ce utilizează în calitate de material filtrant kieselghurul sau perlitul, care pot fi utilizați în industria vinicolă pentru demetalizare.
3. S-au elaborat trei modele matematice empirice pentru procesele de dizolvare a compușilor tartrici din deșeurile vinicole, de extracție a acidului tartric din soluție și de sinteză a dihidroxigenofumaratului de sodiu, care au dat posibilitatea majorării performanței proceselor respective (96,8%; 99,93% și 36,7%) și stabilirea condițiilor optime de efectuare ale proceselor numite.
4. S-a stabilit mecanismul extracției acidului tartric din soluție cu Amberlite LA-2 dizolvat în acetatul de butil și expresia generală a echilibrului interfacial în aceste sisteme.
5. S-a elaborat un procedeu nou de cristalizare al acidului tartric, ce se efectuează concomitent cu distilarea apei dintr-un amestec azeotrop, ce se formează la introducerea xilenului, solvent organic în care AT este practic insolubil.
6. S-a optimizat metoda de sinteză a dihidroxigenofumaratului de sodiu (antioxidant folosit la stabilizarea vinului) din acid tartric, care a oferit obținerea unui randament al produsului finit de două ori mai mare decât cel existent.

Lista lucrărilor publicate la tema tezei de doctorat:

1. Ursu Iu., **Mereuța A.** Extragerea acidului tartric din deșeurile vinicole prin metoda extracției reactive // Conf. șt. a tiner. cercet., ed. a VII-a, Chișinău, 23 aprilie 2003.- p. 26-28.
2. Velișco N., Mircea I., **Mereuța A.** Studiul procesului de dizolvare a compușilor tartrici din drojdia de vin cu carbonat de sodiu // Conferința științifică republicană a tinerilor cercetători, ed. a VII-a, Chișinău, 2003, 23 aprilie 2003. – p. 44 – 46.
3. **Mereuța A.** Obtaining of the tartar acid from yeast and tartar by reactive extraction // The II intern. conf. on Ecological Chemistry, Chișinău, October 11-12, 2002.- p. 160-161.
4. Covaliova O., Covaliov V., Duca Gh., **Mereuța A.**, Malina J. // Decontamination and utilization of wine-making wastes, 2nd International Congress on Waste Management, WASTETECH, Moscow, 5-8 June 2001, p. 554 -555.

5. **Mereuța A.**, Duca Gh., Vacarciuc L. Gestionarea rațională a resurselor energetice la obținerea sărurilor tartrice // Conferința științifică republicană a tinerilor cercetători, Ediția a V-a, Chimia Ecologică și estimarea riscului chimic, Chișinău 2001, p. 55-56.
6. Chicu A., **Mereuța A.** Tartratul de var – produs de bază pentru obținerea acidului tartric // Conferința științifică republicană a tinerilor cercetători, Ediția a V-a, Chimia Ecologică și estimarea riscului chimic, Chișinău 2001, p. 14 – 15.
7. **Mereuța A.**, Vacarciuc L. Eficiența economică a prelucrării chimice a deșeurilor vinicole // Conferința corpului didactico-științific, 27 septembrie - 2 octombrie 2000, p. 51-52.
8. **Mereuța A.**, Postolachi A. Obținerea acidului tartric din deșeurile vinicole // Conferința studențească USM, Chișinău 1999. - p. 14 – 15.
9. Covaliov V., Taran N., Covaliova O., **Mereuța A.** Demetalizarea produselor vinicole cu ajutorul unor sorbenți. - Catalogul oficial expoziția Internațională Specializată INFOINVENT – 2000, 18-22 octombrie. - p.28.
10. Duca Gh., Gonța M., Taran N., Mereuța A., Iambarțev V. Procedeu de obținere a dihidroxigenofumaratului de sodiu. ECOTEHNOLOGII 2003: - Iași, 19-22 iunie, 2003.
11. Covaliova O., Covaliov V., Duca Gh., Taran N., Madan Iu., **Mereuța A.** Procedeu de obținere a sorbentului carbonomineral și procedeu de demetalizare a vinurilor brute cu utilizarea lui /Brevet de invenție N1747 (MD), Publ. BOPI nr.9, 2001.
12. Duca Gh., Taran N., Gonța M., **Mereuța A.**, Iambarțev V. Procedeu de obținere a dihidroxifumaratului acid de sodiu/Brevet de invenție N2147 (MD), Publ. BOPI nr. 4, 2003.
13. Covaliov V., Covaliov O., **Mereuța A.**, Duca Gh. Adsorber in mai multe trepte / Brevet de invenție N 2261 (MD), Publ. BOPI Nr.9, 2003.
14. Covaliov O., **Mereuța A.**, Covaliov V., Duca Gh. Procedeu de obținere a adsorbentului și procedeu de demetalizare a produselor din industria vinicolă cu utilizarea lui / Brevet de invenție. Hot. de acordare Nr. 3694 (MD) 26.11.2003.
15. **Mereuța A.**, Oniscu C., Covaliov V., Duca Gh., Vacarciuc L. Procedeu de obținere directă a acidului tartric din produsele vinicole secundare / Brevet de invenție. Hot. de acord. N 3767 din 2004.01.27.
16. **Mereuța A.**, Cojocar C. Modelarea și optimizarea procesului de dizolvare al tartraților din drojdia de vin // Intellectus. – Chișinău, 2002. – N4. – p.44 – 48.
17. Oniscu C., Cojocar C., **Mereuța A.**, Cașcaval D., Duca Gh. Mathematical Modelling and Optimization of Tartaric Acid Separation Process from Aqueous Phase by Reactive Extraction // Roum. Biotechnol. Lett., Bucharest, 2002. - v. 7. – N 6. – p. 986 – 1000.
18. Oniscu C., **Mereuța A.**, Cașcaval D., Duca Gh. Selective Separation of Organic Oxyacids from Aqueous Phase by Reactive Extraction // Roum. Biotechnol. Lett., Bucharest, Roumania, 2002. - v. 7. – N 5. – p. 933 – 940.
19. Duca Gh., Oniscu C., **Mereuța A.**, Cojocar C., Gonța M. Mathematical Modelling and Optimization of Synthesis Process of Dihydroxifumarate Acid Sodium Salt // Roum. Biotechnol. Lett., - an intern. journal, Bucharest, 2002. - v. 7. – N 5. – p. 897 – 904.
20. **Mereuța A.** Produsele vinicole secundare– materie primă pentru obținerea acidului tartric // Intellectus. – Chișinău, 2002. – N 3. - p. 52 –56.
21. Chicu A., **Mereuța A.** Modelarea și optimizarea procesului de dizolvare a tartraților din drojdia de vin // Anal. știin. ale USM, seria “Lucrări studen.”. – Chișinău, 2002. – p. 78 –81.

Mereuța Aliona: OPTIMIZAREA TEHNOLOGIEI DE OBȚINERE A UNOR OXIACIZI DIN DEȘEURILE OENOLOGICE

Teză de doctor in științe chimice. Chișinău 2004,
113 p., 22 tab., 35 fig., refer. 149.

Cuvinte – cheie: produse vinicole secundare, deșeuri vinicole, acid tartric, tartrat de calciu, compuși tartrici, modelarea procesului, optimizarea procesului, extracția reactivă, dihidroxigenofumaratul de sodiu, sorbenți carbonominerali.

ADNOTARE

Cercetările efectuate de autor, prezentate în acest studiu științific, includ optimizarea operațiilor tehnologice de bază în producerea acidului tartric și elaborarea unui procedeu nou de obținere a lui din deșeurile vinicole.

Optimizarea oricărui proces tehnologic are la bază un model matematic. Modelele matematice obținute prin aceste metode pot fi utilizate nu numai în vederea relevării condițiilor extremale (optimale), ci și ca important izvor de informații, necesare pentru conducerea optimă a proceselor tehnologice. În baza rezultatelor obținute s-au elaborat trei modele matematice empirice pentru procesele de dizolvare a compușilor tartrici din deșeurile vinicole, de extracție a acidului tartric din soluție apoasă și de sinteză a dihidroxigenofumaratului de sodiu, care au dat posibilitatea majorării performanței proceselor respective și stabilirea condițiilor optime de efectuare a proceselor enumerate.

Studiul procesului de extracție al acidului tartric cu un extragent din clasa aminelor secundare (Amberlite LA-2) solubile în solvenți organici (acetat de butil) ne-a oferit o cale nouă de separare a acidului tartric. Legitățile mecanismului procesului de extracție s-au studiat atât pe sistem model, cât și pe cele reale.

Cristalizarea acidului tartric prin procesul de răcire, procedeu anevoios și de lungă durată s-a propus de a fi înlocuită cu procesul de cristalizare al AT din amestecul azeotrop, ce se formează la introducerea în soluția apoasă a xilenului, solvent organic în care el este insolubil. Odată cu scoaterea apei din sistem acidul tartric începe să cristalizeze.

Pentru procesul de demetalizare al soluțiilor cu compuși tartrici, în rezultatul elaborării unui procedeu nou de obținere al sorbenților carbonominerali din deșeurile vinicole, rezultate la filtrarea vinului prin filtru cu tambur rotativ, ce utilizează în calitate de material filtrant kiezelghurul sau perlitul, s-a propus de a înlocui haxacianoferratul (II) de potasiu cu acești sorbenți.

Мереуца Алена: ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ОКСИКИСЛОТ ИЗ ОТХОДОВ ВИННОДЕЛИЯ.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук, Кишинэу, 2004. Страниц 113, таблиц 22, иллюстраций 35, ссылок 149.

Ключевые слова: вторичные продукты виноделия, винодельческие отходы, винная кислота, винокислая известь, винные соединения, моделирование процесса, оптимизация процесса, реактивная экстракция,

АННОТАЦИЯ

Исследования, выполненные автором в рамках данной научной работы, включают оптимизацию основных технологических операций при производстве виннокаменной кислоты и разработку нового способа ее получения из отходов винодельческого производства.

Оптимизация технологического процесса осуществлялась на основе математической модели. Математические модели, полученные по данному методу могут использоваться не только для определения экстремальных (оптимальных) условий, но и как важный источник информации, необходимой для оптимального управления технологическими процессами. На основе полученных результатов были разработаны три экспериментальные модели для процессов растворения соединений виннокаменной кислоты, экстрагирования виннокаменной кислоты из водного раствора и синтеза дигидроксифумарата натрия, что позволило улучшить производительность указанных процессов и установить условия оптимальные для осуществления перечисленных процессов.

Изучение процесса экстрагирования виннокаменной кислоты с помощью экстрагента из класса вторичных аминов (Amberlite LA-2), который растворим в органическом растворителе (бутилацетат), позволило предложить новый способ отделения виннокаменной кислоты. Закономерности механизма экстрагирования были изучены как на основе системной модели, так и на реальных объектах.

Предлагается заменить процесс кристаллизации виннокаменной кислоты (ВК) на основе проблематичного и длительного процесса охлаждения на процесс кристаллизации ВК в азеотропной смеси, которая образуется при добавлении в водный раствор ксилена, органического растворителя, в котором виннокаменная кислота не растворима. Одновременно с удалением воды из системы начинается процесс кристаллизации виннокаменной кислоты.

В результате разработки нового метода получения карбономинеральных сорбентов из отходов винопроизводства, образующихся при фильтрации вина через фильтр с вращающимся барабаном, в котором используется в качестве фильтрующего материала кизельгур или перлит, было предложено заменить гексацианоферат (II) калия этими сорбентами.

Mereuta Aliona. OPTIMIZATION OF TECHNOLOGY FROM OBTAINING SOME OXYACIDS FROM WINE-MAKING WASTES

The dissertation of the doctor of chemical sciences, Chisinau 2004, 113 p., 22 tab., 35 fig., 149 bibl.

Key words: Secondary wine products, wine-making wastes, tartaric acid, calcium tartares, tartaric compounds, mathematical modelling, experimental optimization, reactive extraction, acid salt of sodium dihydroxyfumarate, carbonomineral sorbents

ANNOTATION

Research, carried out by the author in the frame of the given scientific work, include the optimization of basic technological operations at the manufacturing of the tartaric acid and elaboration of the new process for obtaining of the last one from the wine making wastes.

Optimization of the technological process was carried out on the base of mathematical model. Developed by means of the given method mathematical models can be used not only for the determining of extremal (optimal) conditions but also as very important source of information, required for optimal controlling of the technological processes. On the base of obtained results were developed three experimental mathematical models for the processes of dissolution of the tartaric compounds, containing in winemaking wastes, extraction of tartaric acid from the water solution and synthesis of the acid salt of sodium dihydroxyfumarat, which give the possibility to increase the efficiency of corresponding processes and to establish the optimal conditions of the mentioned processes carrying out.

Studying of the process of extraction of the tartaric acid by means of the extragent of secondary amines class (Amberlite LA-2), which is soluble in organic solvents (acetate butyl), has allowed to propose new way of tartaric acid separation. Mechanism regularities of the extraction process was studied both on the base of system model and real objects.

It is proposed to replace the crystallization of the tartaric acid (TA) through the problematic and long term process of cooling by the process of TA crystallization in azeotropic mixture, forming at the adding of xylene, organic solvent in which TA is insoluble, to water solution. Simultaneously with water removing from system the process of tartaric acid crystallization is starting.

For the process of dimetalization of the solutions, containing tartaric compounds, forming at the filtration of vine through filter with rotating drum, in which there are used kilzegul or perlit as filtering material, in the result of development of new method for the obtaining of carbon mineral sorbents from winemaking wastes there was proposed to replace hexacianoferrat (II) of potassium with these sorbents.

ALIONA MEREUȚA

**OPTIMIZAREA TEHNOLOGIEI DE OBȚINERE A UNOR OXIACIZI DIN
DEȘEURILE OENOLOGICE**

05.17.10 – Tehnologia produselor speciale

AUTOREFERAT

al tezei de doctorat în științe chimice