

Prezenta invenție se referă la domeniul de obținere a acizilor organici alimentari și anume, la procedeele de obținere a acidului tartric din tartratul de calciu obținut din deșeurile vinicole.

Deșeurile vinicole ca vinasa, drojdiile de vin și tescovina sunt o sursă importantă de obținere a acidului tartric, care se utilizează pe larg în industria alimentară și farmaceutică, astfel acidul tartric fiind obținut din piatra de vin [1].

Sunt cunoscute mai multe procedee de obținere a acidului tartric din deșeurile vinicole inclusiv din tartratul de calciu, unele dintre acestea prevăd utilizarea ionizilor pentru obținerea directă a acidului tartric din soluțiile apoase care îl conțin [2]. În acest caz nu mai este necesară precipitarea acidului din deșeurile vinicole sub formă de tartrat de calciu, dezavantajul metodei constă în aceea că o dată cu acidul tartric se vor separa și alți acizi întâlniți în deșeurile vinicole.

Un alt procedeu prevede extragerea acidului tartric din deșeurile vinicole sub formă de tartrat de calciu, transformarea acestuia în tartrat de sodiu care este solubil în apă, trecerea soluției de tartrat de sodiu printr-o coloană de cationit KY-2-8C în formă H [3]. Dezavantajul procedurii constă în utilizarea cationitului KY-2-8C, care este un polimer de sinteză chimică și conține sub formă de deșeurii inclusiv monomeri care sunt toxici și trec în produsul final – acidul tartric. Acidul tartric obținut printr-un asemenea procedeu nu poate fi folosit în industria farmaceutică sau alimentară. Un alt dezavantaj este capacitatea de schimb al ionizilor caracteristică, ceea ce ar necesita cantități foarte mari de ionit pentru a lansa o producție la nivel industrial.

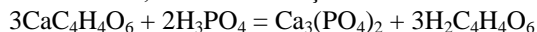
Se cunoaște un procedeu care prevede dizolvarea pietrei de vin, a tartratului de calciu în soluție de acid clorhidric de 15%, filtrarea soluției, extracția cu soluție de Amberlite LA-2 în acetat de butil, tratarea cu HCl până la pH-ul egal cu 2,5...3, se lasă pentru a se separa fazele, stratul apos se separă și se supune distilării azeotrope a apei prin adăugare de xilen, cristalele de acid tartric obținute se separă și se usucă [4]. Produsul final fiind impurificat cu solvent – xilen, astfel produsul nu poate fi utilizat în industria farmaceutică sau alimentară.

Cea mai apropiată soluție este procedeul clasic de obținere a acidului tartric, care prevede tratarea tartratului de calciu cu acid sulfuric, în rezultatul căruia în soluție trece acidul tartric iar calciul se precipită sub formă de sulfat de calciu. Procedeul include tratarea soluției de acid tartric obținut cu hexacianoferrat(II) de potasiu pentru înlăturarea metalelor grele precum și trecerea soluției printr-o coloană de cărbune activ pentru înlăturarea pigmentilor organici. Ulterior soluția de acid tartric obținută se supune concentrării în vid la temperaturi relativ joase pentru a nu provoca descompunerea acidului tartric [5]. Produsul astfel obținut nu conține substanțe toxice și poate fi utilizat în industria alimentară și farmaceutică.

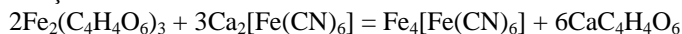
Dezavantajul procedurii constă în faptul că în rezultatul utilizării acidului sulfuric se obține ca deșeu sulfat de calciu cristalohidrat (gips), care este relativ solubil în apă, astfel regăsindu-se în ca impurități în produsul final. Pentru purificare fiind efectuate una sau mai multe recrystalizări, astfel mărindu-se durata procesului tehnologic. Un alt dezavantaj constă în faptul că pentru înlăturarea metalelor grele se utilizează hexacianoferrat(II) de potasiu, ca rezultat formându-se albastru de Prusia și alți compuși similari, care sunt toxici și care nu sunt denocivizați.

Descrierea procedurii

Procedeul de obținere a acidului tartric din tartratul de calciu obținut din deșeurile vinicole include umectarea tartratului la temperatura de 85...90°C cu ape de spălare rezultate din procedeul tehnologic respectiv, solubilizarea acestuia cu o cantitate echimolară de acid fosforic de 5...8,5% încălzit la 85...90°C și agitarea continuă pentru 30...40 min., având loc reacția de schimb:



Deoarece taratul de calciu utilizat poate conține impurități de carbonat de calciu și altele, după reacția ar putea rămâne urme de acid fosforic care se înlătură prin adăugare de praf de cretă (carbonat de calciu). Suspensia obținută după 4...6 ore se separă de soluție prin decantare sau filtrare, precipitatul se spală cu o porție de alicotă de apă distilată sau dedurizată încălzită la 85...90°C, se agită timp de 30...40 min, se decantează sau filtrează după 4...6 ore, soluția obținută fiind adăugată la cea decantată/filtrată anterior. Etapa fiind repetată în tocmai pentru evitarea pierderilor de acid tartric, doar că soluția obținută la decantare/filtrare se utilizează pentru umectarea tartratului de calciu inițial a următoarei partide de producere (conform primei etape a procedurii prezent). Lichidul sumar obținut se tratează cu soluție de hexacianoferrat(II) de calciu pentru înlăturarea metalelor grele ca fierul și cuprul, având loc reacția:



Precipitatul format se filtrează și se denocivizează conform (MD 2358 F1 2004.01.31), soluția de acid tartric obținută se purifică prin trecerea acesteia printr-o coloană cu cărbune activ. Crystalizarea acidului tartric din soluția finală se efectuează prin evaporarea acesteia sub vacuum la o temperatură nu mai mare de 70°C.

Prezenta invenție rezolvă toate problemele expuse anterior inclusiv datorită înlocuirii acidului sulfuric cu acidul fosforic care în reacția cu tartratul de calciu va forma același acid tartric și fosfat de calciu în calitate de deșeu, care, spre deosebire de sulfatul de calciu este mai puțin solubil în apă ( $\text{PS}(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2) = 2,0 \cdot 10^{-29}$ ,  $\text{PS}(\text{CaSO}_4) = 9,1 \cdot 10^{-6}$ ) (Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитический химии. Химия, Москва, 1971, 454 p., p. 96). Astfel acidul tartric se obține relativ pur din prima etapă a procedurii fără a fi necesară o recrystalizare ulterioară, reducând astfel numărul etapelor necesare pentru obținerea acidului tartric cu o puritate relativ înaltă. Deșeuul format – sulfatul de calciu poate fi valorificat ca îngrășământ mineral de fosfor sub formă de făină de fosfor și superfosfat simplu sau dublu.

Un alt avantaj al invenției se datorează faptului că pentru înlăturarea metalelor grele se utilizează hexacianoferrat(II) de calciu, care în reacția cu metalele grele cum ar fi fierul și cuprul formează hexacianoferați(II)

foarte puțin solubili în apă și mici cantități de tartrat de calciu, care la fel este foarte puțin solubil în apă, astfel putând fi înlăturați prin filtrare.

Astfel, rezultatul tehnic al invenției se datorează utilizării acidului fosforic în calitate de reagent de eliminare a acidului tartric din materia prima – tartratul de calciu și a hexacianoferatului(II) de calciu pentru precipitarea și eliminarea metalelor grele:

- Reduce numărul etapelor tehnologice necesare pentru a obține acid tartric susceptibil utilizării acestuia în industria alimentară și farmaceutică din tartrat de calciu;
- Obținerea acidului tartric cu o puritate relativ înaltă chiar după etapa de solubilizare cu acid fosforic;
- Permite valorificarea deșeurilor – fosfatul de calciu ca îngrășământ mineral de fosfor sub formă de făină de fosfor sau superfosfați.

#### *Exemplu de realizare a invenției*

Într-un pahar din sticlă de 1000 mL au fost introduse 200 mL de apă de spălare a precipitatului de fosfat de calciu, apoi la o amestecare continuă a fost adăugat pentru umectare 100 g de tartrat de calciu. Suspensia obținută a fost încălzită la temperatura de 90°C, la care la o amestecare continuă au fost adăugate 388 mL de soluție de acid fosforic de 8,5%, după 30...40 min. de amestecare continuă s-a neutralizat excesul de acid fosforic cu carbonat de calciu. Suspensia a fost lăsată pentru 4 ore să se separe straturile apoi a fost decantată și precipitatul spălat cu o porție alicotă de apă distilată, s-a lăsat pentru 4 ore să se separe straturile apoi lichidul a fost decantat și s-a adăugat la lichidul obținut anterior. Precipitatul restant a fost tratat cu altă parte alicotă de apă distilată, s-a amestecat și s-a lăsat pentru 4 ore să se separe straturile, apoi s-a filtrat, soluția obținută urmează a fi utilizată pentru umectarea unei noi porții de tartrat de calciu.

Lichidul sumar obținut după tratarea cu acid fosforic a fost tratat cu hexacianoferat(II) de calciu pentru a înlătura urmele de fier și cupru. Suspensia astfel formată a fost lăsată pentru 24 de ore apoi filtrată prin filtru din hârtie cu bandă albastră, dacă soluția rămâne colorată, ea se trece printr-o coloană cu cărbune activ, și coloana se spală cu două porții de apă distilată. Soluția de acid tartric obținută a fost evaporată până la apariția primelor cristale pe pereții vasului într-un aparat rotor de evaporare în vacuum la o temperatură nu mai mare de 70°C. Suspensia obținută s-a trecut cantitativ într-un pahar care se răcește treptat la temperatura camerei, apoi a fost pus într-un frigider la temperatura de 5...6°C pentru 24 de ore. Acidul tartric cristalin a fost separat prin filtrare și uscat la temperatura camerei. Soluția restantă a fost din nou supusă evaporării și cristalizării. După prima evaporare s-au obținut 49,5 g de acid tartric, ceea ce constituie un randament de 62%. După a doua evaporare-cristalizare s-au mai obținut 16,7 g de acid tartric, ceea ce constituie încă 21%, randamentul final fiind de 83%.

Analiza fizico-chimică a acidului tartric obținut a demonstrat că el se încadrează perfect în parametrii prevăzuți în standardul GOST 21205-83 – Parametrii tehnici ai acidului tartric alimentar.