



MD 3251 F1 2007.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **3251** (13) **F1**
(51) Int. Cl.: *C02F 3/02* (2006.01)
C02F 3/34 (2006.01)
C12S 13/00 (2006.01)
C12R 1/065 (2006.01)
C01C 3/12 (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată în termen de 6 luni de la data publicării	
(21) Nr. depozit: a 2006 0054 (22) Data depozit: 2006.02.17	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2007.02.28, BOPI nr. 2/2007
(71) Solicitant: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD (72) Inventatori: COVALIOV Victor, MD; GAINA Boris, MD; UNGUREANU Dumitru, MD; SENICOVSCAIA Irina, MD; COVALIOVA Olga, MD (73) Titular: UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA, MD	

(54) **Procedeu de decontaminare biochimică a compușilor fero-fericianidici în deșeurile vinicole**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la un procedeu de decontaminare biochimică a compușilor fero-fericianidici în deșeurile vinicole.

Procedeu, conform invenției, include amestecarea nămolului de defecație, care reprezintă un reziduu de la producerea zahărului și conține polizaharide și microorganisme din genurile *Pseudomonas*, *Sphaerotilus* și *Azotobacter*, cu deșeuri vinicole în raport masic de (3...5):(0,05...0,10)

2
respectiv, cu diluarea ulterioară cu apă până la atingerea unui conținut al compușilor fero-fericianidici de 100...150 mg/dm³, după care urmează fermentarea aerobă în decurs de 60...72 ore în condiții de aerare, totodată aerarea se efectuează cu un debit specific de aer de 80...100 m³/m³ de amestec pe oră.

Revendicări: 1

MD 3251 F1 2007.02.28

MD 3251 F1 2007.02.28

3

Descriere:

Invenția se referă la un procedeu de decontaminare biochimică a compușilor fero-fericianidici în deșeurile vinicole.

5 Este cunoscut procedeu de decontaminare biochimică a compușilor cianidici Fe (II) și Fe (III) în medii neutre și acide [1]. Biodegradarea cianurilor/metalocianurilor decurge cu ajutorul culturilor de microorganisme de tipul *Fuzarium solani*, cu participarea ionilor liberi de CN, sub acțiunea fermen-
10 ților/enzimelor tip hidrataze, amidaze și dehidrataze, obținându-se transformarea consecutivă a cianurilor în amine (HCONH₂), ioni de amoniu (NH₄⁺) cu degajarea acidului formic (HCOO⁻), care este apoi oxidat în CO₂. Însă acest procedeu are productivitate mică, deoarece decurge un timp foarte îndelungat (30...80 zile), ceea ce este inacceptabil în condiții de producere.

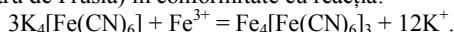
În calitate de cea mai apropiată soluție poate servi procedeu de decontaminare biochimică a compușilor cianidici Fe (II) și Fe (III) în deșeurile vinicole în condiții aerobe cu utilizarea microorganismelor de tipul *Pseudomonas fluorescens*, cu adaos de glucoză [2]. Procedeu însă decurge timp de 80 ore, este de eficiență și productivitate mică.

15 Problema pe care o soluționează invenția propusă constă în majorarea eficienței și a productivității decontaminării biochimice a compușilor fero-fericianidici în deșeurile vinicole.

Procedeu, conform invenției, include amestecarea nămolului de defecație, care reprezintă un reziduu de la producerea zahărului și conține polizaharide și microorganisme din genurile *Pseudomonas*,
20 *Sphaerotilus* și *Azotobacter*, cu deșeuri vinicole în raport masic de (3...5):(0,05...0,10) respectiv, cu diluarea ulterioară cu apă până la atingerea unui conținut al compușilor fero-fericianidici de 100...150 mg/dm³, după care urmează fermentarea aerobă în decurs de 60...72 ore în condiții de aerare, totodată aerarea se efectuează cu un debit specific de aer de 80...100 m³/m³ de amestec pe oră.

Rezultatul constă în majorarea eficienței și a productivității procedeu de decontaminare biochimică a compușilor fero-fericianidici în deșeurile vinicole.

25 Rezultatul se datorează utilizării nămolului de defecație, care conține elemente nutritive, floră bacteriană activă, inclusiv microfloră care fixează azotul, compuși biologic activi – fermenți, aminoacizi, precum și un număr important de microorganisme din genurile *Pseudomonas*, *Sphaerotilus* și *Azotobacter*, sub acțiunea cărora au loc procesele intensive de nitri-denitrificare, totodată rezultatul se datorează condițiilor create pentru dezvoltarea și activitatea microorganismelor. Fero- și fericianurile ce se conțin în sedimentele de vinificație (de exemplu, albastru de Prusia sau ferocianura ferică –
30 [Fe(CN)₆]₃Fe₄), practic nu sunt solubile în medii acide, iar în cele alcaline trec în formă solubilă în apă și pot fi supuse hidrolizei, din care cauză se raportează la categoria substanțelor potențial toxice. Ele se obțin în procesele de vinificare la demetalizarea vinurilor în primul rând de compuși ai fierului (III), la cleirea cu ferocianură de potasiu (prusiat galben de potasiu – K₄[Fe(CN)₆]), în rezultatul căreia se formează fero-fericianuri greu solubile (albastru de Prusia) în conformitate cu reacția:



În afară de fero-fericianuri, conținutul cărora constituie 1...6% de masă, sedimentele de vinificație mai conțin bentonită și substanțe organice, levuri, diferite substanțe organice de cleire și componente ale
40 vinului. Umiditatea medie a acestor sedimente constituie 85...93%. Depozitarea lor la fabricile de vin prezintă un pericol ecologic real, volumul lor constituind zeci de mii de tone.

Componența lor, în % de masă este următoarea:

Bentonită	5...10
Levuri	5...7
Adaosuri de cleire (gelatină), coloranți, taninuri	0,05...0,10
Alcool	0,6...1,0
Fero-fericianuri (albastru de Prusia)	0,5...1,2
Apă	restul

45 Nămolul de defecație, care reprezintă un reziduu de la producerea zahărului – conține 40...50% de apă și CaCO₃ în amestec cu Ca(OH)₂, în cantități mici N, P₂O₅, K₂O, precum și proteine, carbohidrați în calitate de sursă de polizaharide. Valoarea pH-ului constituie 8,5...12, de aceea poate servi pentru neutralizarea mediilor acide. După o deshidratare în aer liber umiditatea lui se reduce până la 25...30% și devine pulverulent. În condițiile Moldovei, precum și ale altor țări producătoare de zahăr, sunt depozitate sute de mii de tone de acest nămol. Datorită prezenței compușilor de fosfor și potasiu, precum și a substanțelor organice, el posedă o activitate biologică destul de înaltă și este o sursă de microfloră activă fiind bogat în bacterii, inclusiv cele de azot, care consumă la creștere calciul prezent. Totodată, în nămol,
50 împreună cu varul și resturile de sfecclă, mai nimeresc particule de sol de la spălarea rădăcinilor, care, de rând cu substanțele nutritive și compușii humici, conțin microorganisme de sol, printre care predomină cele de genurile *Pseudomonas*, *Sphaerotilus* și *Azotobacter*, numărul cărora constituie 350...1050 g⁻¹ și

MD 3251 F1 2007.02.28

4

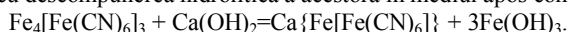
sub acțiunea cărora au loc procese active de nitri-denitrificare. Numărul total al microorganismelor amonificatoare într-un astfel de nămol, printre care predomină urobacteriile, constituie 20...25 mln/g, celor nitrificatoare – 12...17 mii/g, bacteriilor asimilatoare de azot mineral – 50...60 mln/g. Funcție de termenul de depozitare, numărul acestora poate să se majoreze de 1,5...2 ori. Din aceste considerente

5 nămolul de defecație este atribuit substanțelor biologic active.

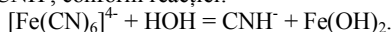
În afară de aceasta, nămolul conține aminoacizi - printre cei mai principali se enumără prolina, acidul glutamic și alți aminocompuși, care favorizează dezvoltarea bacteriilor asimilatoare de azot mineral.

Astfel, nămolul de defecație este bogat în microfloră bacteriană activă, inclusiv fixatoare de azot, conține componenți biogeni, nutritivi, compuși biologic activi – fermenți, aminoacizi și un număr impresionant de microorganisme, care stimulează procesele de nitri-denitrificare.

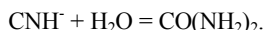
10 Datorită proprietăților alcaline ale nămolului de defecație are loc interacțiunea cu complexul de fero-fericianură cu transferul lui într-o formă mai ușor solubilă și formarea compușilor liberi de fero-fericianură și, respectiv, cu descompunerea hidrolitică a acestora în mediul apos conform reacției:



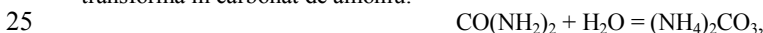
15 În continuare, sub acțiunea bacteriologică au loc un șir de redox-procese concurente, unul dintre care, sub acțiunea proprietăților reductoare ale fermenților eliminați de microorganisme, conduce la formarea unui compus intermediar instabil CNH^- , conform reacției:



20 Compusul format CNH^- , la acțiunea catalitică a substanțelor minerale din amestecul tratat, se transferă rapid în uree:



Transformările ulterioare ale ureei în săruri de amoniu și nitrați sunt rezultatul proceselor biochimice sub acțiunea fermenților, în primul rând a urezei eliminate de urobacterii, ureea se amonifică și se transformă în carbonat de amoniu:



care este hidrolizat cu formarea bicarbonatului de amoniu și a amoniacului gazos, care este apoi nitrificat.

Concomitent cu aceasta, sub acțiunea altor bacterii, are loc un alt proces de oxido-reducere concurent cu formarea ionilor de cianat:



În continuare datorită instabilității ionilor de cianat, aceștia sunt hidrolizați rapid cu formarea produselor gazoase netoxice:



Astfel, are loc degradarea complexului de fero-fericianură în rezultatul transformărilor biochimice de hidroliză, oxido-reducere și altor procese biochimice care conduc în final la formarea unor substanțe inofensive.

În afară de substratul organic, în procesele aerobe de tratare biochimică a amestecului diluat de nămol de defecație și de sedimente de cleire a vinului iau parte particule dispersate de hidroxid de calciu, de fer, reziduuri de sol, ceea ce favorizează fixarea pe suprafața lor a microflorei, iar în condițiile aerării are loc fluidizarea acestor particule, ceea ce conduce la ameliorarea schimbului și transferului de masă; pe de altă parte, fixarea microflorei creează condiții de menținere a acestora în mediul de tratare, ceea ce conduce la majorarea concentrației de microorganisme și, respectiv, la intensificarea proceselor biochimice.

Exemplu de realizare a invenției

45 Decontaminarea biochimică a compușilor fero-fericianidici în deșeurile vinicole s-a efectuat prin amestecul nămolului de defecație cu sedimentele de la cleirea vinului în raport de (3...5):(0,05...0,15), cu diluarea acestui amestec cu apă până la obținerea unui conținut al compușilor fero-fericianidici de 100...210 mg/dm³, după care a urmat fermentarea aerobă în decurs de 60...80 ore în condiții de aerare cu un debit specific de aer de 80...110 m³/m³ de amestec pe oră.

50 Rezultatele sunt indicate în tabel.

Tabel

Componența amestecului		Conținutul albastrului de Prusia după diluare, mg/dm ³	Debitul specific de aer, m ³ /(m ³ ·oră)	Durata, ore	Conținutul albastrului de Prusia după tratare, mg/dm ³
Nămol de defecație	Sedimente de cleire				
3	0,1	105	80	60	Lipsă
5	0,05	128	90	72	Lipsă
4	0,075	149	100	72	Lipsă
3	1,5	210	110	80	4,3

MD 3251 F1 2007.02.28

5

După cum demonstrează datele obținute, regimurile propuse de decontaminare biochimică revendicate sunt optime. Depășirea concentrației inițiale a albastrului de Prusia în amestec în valoare mai mare de 150 mg/dm^3 frânează viteza proceselor biochimice și nu este rațională.

5

(57) Revendicare:

10

Procedeu de decontaminare biochimică a compușilor fero-fericianidici în deșeurile vinicole care include fermentarea aerobă a acestora prin intermediul microorganismelor *Pseudomonas fluorescens* cu adaos de glucide în condiții de aerare, caracterizat prin aceea că în calitate de sursă de glucide și de microorganisme se utilizează nămol de defecație - reziduu de la producerea zahărului, ce conține suplimentar microorganisme din genurile *Sphaerotilus* și *Azotobacter*, totodată nămolul de defecație se amestecă cu deșeurile vinicole în raport masic de (3...5):(0,05...0,10) respectiv, cu diluarea ulterioară cu apă până la atingerea unui conținut al compușilor fero-fericianidici de $100...150 \text{ mg/dm}^3$, fermentarea se efectuează în decurs de 60...72 ore, iar aerarea - cu un debit specific de aer de $80...100 \text{ m}^3/\text{m}^3$ de amestec pe oră.

15

20

(56) Referințe bibliografice:

1. Barclay M., Tett U. A., Knowles Ch. J. Metabolism and enzymology of cyanide/metalocyanide biodegradation by *Fusarium solani* under neutral and acidic conditions. Enzyme and Microbial Technology, 1998, v. 23, p. 321-330
2. Dursan A. Y., Çalik A., Aksu Z. Degradation of ferrous(II) cyanide complex by *Pseudomonas fluorescens*. Process Biochemistry, 1999, v. 34, p. 901-908

Șef Secție:

GROSU Petru

Examinator:

COLESNIC Inesa

Redactor:

LOZOVANU Maria