



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00287**

(22) Data de depozit: **25/04/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2016** BOPI nr. **11/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/10/2013 BOPI nr. **10/2013**

(73) Titular:
• **CROITORU CONSTANTIN,**
ALEEA HERACLEEA NR. 1, BL. V1, SC. B,
AP. 25, CONSTANȚA, CT, RO

(72) Inventatori:
• **CROITORU CONSTANTIN,**
ALEEA HERACLEEA NR. 1, BL. V1, SC. B,
AP. 25, CONSTANȚA, CT, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
GB 741663; BG 48744 A1;

P. RIBEREAU-GAYON, Y. GLORIES,
A. MAUJEAN, D. DUBOURDIEU,
"THE CHEMISTRY OF WINE
STABILIZATION AND TREATMENTS",
HANDBOOK OF ENOLOGY, 2nd EDITION,
VOL. 2, CAP. 4, 10, PP. 99-101, 302, 317,
323, 325-326, JOHN WILEY AND SONS,
LTD, MAREA BRITANIE, 2006; C.
CROITORU, S. CEACĂRU,
"RESEARCH ON THE OBTAINMENT OF
PHYSICO-CHEMICAL STABILITY OF
FOOD GRADE SPIRITS", THE 9th
CONFERENCE ON PHYSICAL
CHEMISTRY, GALAȚI, 1998

(54) **PROCEDEU DE STABILIZARE A DISTILATELOR**
ALCOOLICE ALIMENTARE



1 Inventția se referă la un procedeu de stabilizare chimică a distilatelor alcoolice alimen-
tare provenite din vin, drojdie, tescovină, fructe și alte resurse vegetale potențial alcooligene,
3 care constă în demetalizarea acestora cu ferocianură de potasiu până la un nivel al concen-
trațiilor în metale grele sub limitele admise de legislațiile actuale.

5 Ponderea distilatelor alimentare care necesită a fi demetalizate este foarte ridicată
deoarece în numeroase cazuri recipientele de depozitare nu sunt izolate corespunzător,
7 astfel încât există pericolul corodării suprafețelor interioare ale acestora, sub acțiunea acizilor
organici existenți în compoziția distilatelor respective. Ca urmare a trecerii în distilate a unor
9 cantități apreciabile de fier, cupru, plumb, zinc sau alte metale toxice, deseori se impune
demetalizarea distilatelor alimentare ce vizează obținerea unui grad ridicat de inocuitate,
11 concomitent cu realizarea unei stabilități fizico-chimice avansate a produselor alcoolice rezul-
tate în cadrul termenelor de garanție stabilite. Stadiul actual al cercetărilor pe plan mondial
13 nu evidențiază orientări noi în direcția elaborării unor metode, tehnici sau procedee care să
realizeze eficient demetalizarea distilatelor alimentare. Metodele cunoscute de demetalizare,
15 cum sunt decuprarea cu tanin după ajustarea pH-ului cu carbonat de calciu, și deferizare cu
fitină sau cu polifosfați, s-au dovedit a fi ineficiente:

17 - distilatele decuprate prin procedeul cu tanin și carbonat de calciu au depus sărurile
de calciu în termenul de garanție al produselor alcoolice realizate;

19 - deferizarea distilatelor cu fitină prezintă numeroase dezavantaje deoarece nu
elimină nici cuprul și nici zincul sau alte metale grele din compoziția acestora, îmbogățește
21 distilatul în calciu, fiind sursă de noi tulburări, nu permite întotdeauna obținerea de rezultate
constante și reproductibile;

23 - deferizarea cu polifosfați prezintă aceleași inconveniente, cu deosebirea că, în timp,
are loc hidroliza ce pune în libertate acidul fosforic ce este o sursă de instabilizare a distila-
25 telor tratate.

La rândul său, folosirea schimbătorilor de ioni la demetalizarea distilatelor alcoolice
27 alimentare, deși este eficientă și poate fi aplicată în practica industrială, nu este admisă de
legislațiile naționale și internaționale actuale.

29 Din aceste motive se impune găsirea unor soluții tehnice adecvate, în vederea
elaborării unor procedee eficiente de demetalizare durabilă a distilatelor alimentare până la
31 un nivel al concentrațiilor în metale grele sub limitele admise de legislațiile actuale.

33 Se cunoaște un brevet de invenție care nu mai corespunde cu progresele științifice
actuale, deoarece folosește, pe lângă sulfatul feros, și ferocianură de potasiu și hidroxidul
de sodiu care este interzis în tratamentul distilatelor de uz alimentar din care se obțin conia-
35 curile și whisky-urile, și vizează numai eliminarea cuprului („**Îmbunătățiri ale unui procedeu
și ale unor compoziții pentru tratarea vinurilor în vederea prevenirii tulburării
37 acestora**”, **Brevet de invenție GB 741663/07.12.1955, Autor: Haseltine, Lake & Co**). De
asemenea, coerența și claritatea procedurii prezentat în acest brevet privind succesiunea
39 operațiilor tehnologice este pusă sub semnul incertitudinii.

Se mai cunoaște un brevet de invenție ce realizează reducerea conținuturilor în fier
41 și cupru din distilate, prin tratamente care asociază administrarea de tanin, gelatină și
bentonită, în condiții de corecție a pH-ului la valoarea 4,5...5, folosind bicarbonat de sodiu
43 alimentar („**Metode pentru demetalizarea băuturilor cu conținut ridicat de alcool**”,
brevet de invenție BG 48744 (A1)/15.05.1991, Autori: Bakalov Nikolaj N, ș.a.). Acest
45 brevet prezintă inconveniente semnificative:

- se bazează pe reducerea conținuturilor în metale grele, în cazul de față, fierul și
47 cuprul, fără aplicarea unui tratament cu ferocianură de potasiu unanim recunoscut pentru efi-
cacitatea sa tehnologică, ci numai prin aplicarea unor tratamente asociate cu substanțe de
49 limpezire după corecția de pH;

- nu ține cont de aspectele concrete semnalate în producția industrială, ce se referă la influența concentrației alcoolice a distilatului tratat asupra capacității de disociere a ionilor metalici, și la influența stărilor de oxidare ale fierului și cuprului în condiții de variație a concentrației alcoolice a distilatului tratat. 1
3

În literatura străină de specialitate există o lucrare de referință la nivel mondial („*Traité d'Oenologie. Tome 2 - Chimie du vin. Stabilisation et traitements*”, Editions Dunod, Paris, France, 2004, Autori: Ribereau - Gayon P. ș.a.), elaborată de autori francezi, în care nu există nicio referință la stabilizarea metalică a distilatelor de origine agroalimentară, dar abordează în detaliu numai stabilizarea vinurilor albe cu ferocianură de potasiu. Deși legislația franceză actuală interzice stabilizarea distilatelor alcoolice alimentare și a vinurilor roșii cu ferocianură de potasiu, totuși Organizația Internațională a Viei și Vinului, OIV, prevede aceste tratamente pentru produsele alcoolice menționate. Între procedeul cunoscut, de demetalizare a vinurilor albe cu ferocianură de potasiu, și orice alt procedeu similar inovativ, destinat demetalizării distilatelor alimentare cu aceeași substanță, există unele elemente comune, cum sunt stabilirea dozei teoretice de ferocianură de potasiu, efectuarea și controlul propriu-zis al tratamentului, repausul necesar sedimentării suspensiilor, tratamentele de limpezire cu gelatină și bentonită, urmate de filtrare. Pe lângă aceste elemente comune, există și multe deosebiri tehnice, datorate variabilității factorilor de influență specifici oricărui distilat tratat, cum sunt pH-ul, concentrația alcoolică, conținutul în cationii Cu^+ și Cu^{2+} , conținutul în cationii Fe^{2+} și Fe^{3+} , capacitățile de disociere ale fierului și cuprului, care pot influența decisiv doza de ferocianură de potasiu care să asigure demetalizarea durabilă până la limite de sub 1 mg/l de fier și cupru a distilatelor alcoolice respective. În plus, metoda de calculare a dozei de tratament cu ferocianură de potasiu în condițiile de variație a factorilor menționați mai înainte este diferită de metoda aplicată la tratamentul vinurilor albe cu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. 5
7
9
11
13
15
17
19
21
23
25

Se mai cunoaște o idee originală, referitoare la subiectul abordat mai înainte („*Cercetări privind asigurarea stabilității fizico-chimice a distilatelor alcoolice alimentare*”. The 9th Conference on Physical Chemistry, Abstracts, 10/21, Autori: Croitoru C, Ceacăru S.), prezentată sub formă de rezumat în volumul unei manifestări științifice, care a fost editat local și nu este atestat cu ISBN. Acest rezumat nu concretizează etape tehnologice ale unui nou procedeu, și nici toate operațiunile concrete, cu toți parametrii tehnologici și analitici specifici, care să fi fost cuprinse în etapele respective. 27
29
31

Având în vedere motivele prezentate mai înainte, este necesară o nouă soluție tehnică în vederea îndeplinirii obiectivului propus. 33

Problema pe care o rezolvă invenția revendicată constă în elaborarea unui procedeu eficient de demetalizare cu ferocianură de potasiu a distilatelor alcoolice alimentare, care permite reducerea conținuturilor în fier, cupru și alte metale grele până la valori sub 1 mg/l, în condițiile în care variază concentrația alcoolică de la 25% volume la 70% volume, valorile de pH în limite largi de $3,5 \pm 1$, capacitățile de disociere și stările de oxidare ale fierului și cuprului, concentrațiile în fier de la 1 la 50 mg/l, concentrațiile în cupru de la valori sub 6 mg/l până la valori de 70 mg/l, astfel încât asigură realizarea unei stabilități fizico-chimice garantate, concomitent cu obținerea unui nivel ridicat de inocuitate, devenind apte consumului uman. 35
37
39
41

Procedeul de demetalizare cu ferocianură de potasiu a distilatelor alcoolice alimentare înlătură dezavantajele menționate mai înainte deoarece se caracterizează prin aceea că, în scopul obținerii unor produse alcoolice cu grad ridicat de inocuitate și stabilitate fizico-chimică garantată, ca urmare a reducerii conținuturilor în fier, cupru și alte metale grele sub limitele admise de legislație, cuprinde diluarea concentrației alcoolice a distilatelor cu apă dedurizată la 35..45% volume, omogenizarea distilatului diluat, determinarea conținuturilor 43
45
47

RO 128928 B1

1 în Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} și HCN , administrare de alaun feriamoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
2 în doză de 5...8 g/hl, sau altă sare de fier, cum este FeSO_4 în doze de 4...6 mg/l fier total
3 numai la distilatele având conținut ridicat în cupru și sărace în fier, calculul dozei teoretice
4 de ferocianură de potasiu pe baza valorilor determinate ale conținuturilor în Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+
5 și Cu^{2+} , stabilirea dozei practice de ferocianură de potasiu pe bază de microprobe, conform
6 metodologiei cunoscute, ce implică mărirea dozei teoretice cu valori variind între ele cu 1 g/hl
7 și, dacă este necesar, cu valori variind din 0,2 g/hl în 0,2 g/hl, pentru intervalul ales anterior,
8 în scopul stabilirii cât mai exacte a dozei, astfel încât să rezulte conținuturi în fier rezidual sub
9 5 mg/l sau sub 1 mg/l, în funcție de situație și conținuturi în cupru rezidual sub 1 mg/l, consta-
10 tarea absenței excesului de ferocianură de potasiu, cântărirea, solubilizarea și administrarea
11 în picătură a ferocianurii de potasiu sub permanentă amestecare, în vederea omogenizării,
12 controlul aplicării corecte a tratamentului, prin determinarea conținuturilor în fier rezidual și
13 cupru rezidual, și prin verificarea absenței ionilor ferocianogeni și a capacității de floclurare
14 a ferocianurilor metalelor grele, limpezirea prin cleire mixtă cu gelatină în doze de 5...7 g/hl
15 și bentonită în doze de 30...50 g/hl și, în cazuri mai rare, cu tanin în locul bentonitei în doze
16 de 6...8 g/hl, repaus necesar sedimentării suspensiilor, filtrarea de pe sediment și controlul
17 operației de filtrare prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianuri insolubile.

18 Procedeul de stabilizare a distilatelor alcoolice alimentare, conform invenției, se
19 caracterizează prin aceea că poate fi aplicat distilatelor alcoolice alimentare care au
20 concentrații alcoolice cuprinse între 25 și 70% volume, acidități normale variind între 0,1 și
21 0,5 g acid acetic/100 ml alcool etilic absolut, pH variabil cuprins în intervalul $3,5 \pm 1$,
22 conținuturi ridicate în fier de până la 50 mg/l, în cupru de până la 70 mg/l și în alte metale
23 toxice, indiferent de stările de oxidare ale cationilor acestora, fără a necesita corecție de pH,
24 prin simpla îmbogățire a distilatelor cu săruri de fier, ca urmare a formării ferocianurilor ferice
25 care acționează ca veritabili schimbători de ioni pentru cationii Cu^{2+} și Cu^+ .

26 Procedeul de demetalizare a distilatelor alcoolice alimentare, conform invenției,
27 prezintă următoarele avantaje față de procedeele analizate mai înainte:

28 - diferențiază clar tehnicile de demetalizare cu ferocianură de potasiu a distilatelor
29 alcoolice alimentare, în funcție de conținuturile acestora în fier și cupru, grupându-le în
30 distilate cu un conținut de până la 50 mg/l fier, și un conținut de cupru de peste 6 mg/l, și
31 distilate cu un conținut în fier mai mic de 5 mg/l, și un conținut în cupru mai mic de 6 mg/l;

32 - calculează doza optimă de ferocianură de potasiu a distilatului alcoolic alimentar
33 supus tratamentului, ținând cont de toți factorii de influență ai distilatului respectiv asupra
34 acesteia, care sunt pH-ul, concentrație alcoolică, conținutul în cationii Cu^+ și Cu^{2+} , conținutul
35 în cationii Fe^{2+} și Fe^{3+} , și capacitățile de disociere ale fierului și cuprului;

36 - asigură o demetalizare durabilă a distilatelor alcoolice alimentare respective până
37 la limite sub 1 mg/l fier și sub 1 mg/l cupru;

38 - asigură o stabilitate durabilă a distilatelor alcoolice alimentare demetalizate;

39 - asigură un grad avansat de inocuitate, ca urmare a eliminării complete a metalelor
40 grele din compoziția distilatelor alcoolice alimentare;

41 - nu afectează compoziția distilatelor, ci, dimpotrivă, menajează componenții răspun-
42 zători de însușirile olfacto-gustative ale acestora, permițând crearea condițiilor adecvate
43 evoluției lor favorabile, în vederea învechirii;

44 - prezintă un grad ridicat de siguranță, deoarece poate fi controlat asupra corecti-
45 tudinii aplicării tratamentului privind excesul de ferocianură, pragul de securitate în ioni meta-
46 lici reziduali, concentrația în acid cianhidric total față de varianta martor netratată, în orice
47 laborator dotat corespunzător;

48 - aplicarea lui la nivel industrial nu necesită eforturi financiare deosebite.

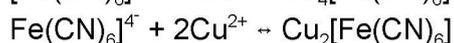
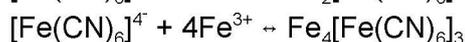
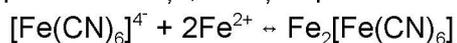
RO 128928 B1

Se dau, în continuare, câteva exemple de realizare a invenției, având în vedere prezentarea prealabilă a metodologiei generale de demetalizare cu $K_4[Fe(CN)_6]$ și a etapei tehnologice de aplicare a procedurii la nivel industrial.

Metodologia generală de demetalizare cu $K_4[Fe(CN)_6]$

Se referă la principiul metodei, la stabilirea dozei de $K_4[Fe(CN)_6]$ pe bază de microteste prelabile de laborator, la relevarea valorii superioare a dozei practice de $K_4[Fe(CN)_6]$ față de doza sa teoretică, la aparatura, ustensilele, sticlăria de laborator și reactivii necesari, la modul de lucru, la controlul excesului de $K_4[Fe(CN)_6]$ și, în final, la stabilirea dozei optime de $K_4[Fe(CN)_6]$ la nivel industrial.

Principiul metodei se bazează pe capacitatea ferocianurii de potasiu administrată distilatelor alcoolice alimentare de a elimina ionii metalici în ordinea descreșterii potențialelor lor electrochimice, adică în ordinea Al, Mn, Zn, Fe, Sn și Cu, având în vedere că dintre aceștia au fost semnalati în cantități notabile ioni de fier și cupru și mai puțin cei de zinc sau plumb. Ținând cont de faptul că atât fierul, cât și cuprul prezintă câte două stări de oxidare sau trepte de valență, reacțiile posibile sunt următoarele:



Albastrul de Prusia, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, se poate găsi în amestec cu albastru de Turnbull, $Fe_2[Fe(CN)_6]$, cu alb de Wiliamson, $Fe_2KFe(CN)_6$, sau cu verde de Berlin, $Fe(CN)_2 \cdot 2Fe(CN)_3$, ca urmare a reacțiilor de oxidoreducere ale Fe^{3+} la Fe^{2+} .

Complexitatea reacțiilor care au loc între ferocianura de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$, și ionii metalici cu stări de oxidare diferite implică stabilirea numai pe bază de microprobe a dozei cu care urmează a fi tratate loturile de distilate cu conținut ridicat în metale grele, în care preponderenți sunt cationii de cupru și fier. În prealabil se determină conținuturile în fier și cupru ale distilatului ce urmează a fi demetalizat fie direct, cu ajutorul spectrofotometrului cu absorbție atomică, sau conform metodelor standardizate în sine cunoscute.

Doza practică de ferocianură de potasiu este superioară dozei teoretice a acesteia, care se calculează astfel:

$$\text{mg/l } Fe^{3+} \times 5,67 = \text{„a” mg/l } K_4[Fe(CN)_6] \text{ necesară eliminării } Fe^{3+}$$

$$\text{mg/l } Fe^{2+} \times 7,56 = \text{„b” mg/l } K_4[Fe(CN)_6] \text{ necesară eliminării } Fe^{2+}$$

$$\text{mg/l } Cu^+ \times 1,66 = \text{„c” mg/l } K_4[Fe(CN)_6] \text{ necesară eliminării } Cu^+$$

$$\text{mg/l } Cu^{2+} \times 3,32 = \text{„d” mg/l } K_4[Fe(CN)_6] \text{ necesară eliminării } Cu^{2+}$$

Se calculează suma $a + b + c + d = \text{mg/l } K_4[Fe(CN)_6]$, ce reprezintă doza teoretică pentru eliminarea acestor ioni metalici. Doza practică de $K_4[Fe(CN)_6]$ va fi superioară acestei doze, intervenind și cationii de Zn^{2+} , eventual cei de Al, Mn, Sn sau alți cationi.

Aparatura, ustensilele și sticlăria de laborator necesară cuprinde o centrifugă de laborator, 6 cuve de centrifugă de 50 ml, pipete de 1 ml, 5 ml și 25 ml, și eprubete.

Reactivii utilizați sunt o soluție apoasă etalon de ferocianură de potasiu 0,5%, preparată prin cântărire la balanța analitică având precizia de 0,0002 g, o soluție saturată de alaun feriamoniacal, o soluție apoasă de tanin 0,2% și o soluție apoasă de gelatină 0,2%, o soluție de bentogel 1%, o soluție HCl 1:1 și soluții necesare pentru determinarea Fe^{2+} și Fe^{3+} conform metodei standardizate, care folosește 2,2'-dichinolil. Soluțiile menționate se prepară conform metodologiei în sine cunoscute de un specialist în domeniu.

RO 128928 B1

1 Modul de lucru constă în introducerea a câte 25 ml distilat analizat privind conținutul
în fier și cupru în 6 eprubete de centrifugă, și pentru care s-a stabilit doză teoretică de
3 $K_4[Fe(CN)_6]$. Se introduc pe rând, în fiecare eprubetă de centrifugă, volume crescânde de
soluție etalon 0,5% de $K_4[Fe(CN)_6]$, ce corespund la creșteri ale dozei imediat superioare
5 dozei teoretice din 1 g/hl în 1 g/hl, adică din 10 mg/l în 10 mg/l. Spre exemplificare, dacă
doza teoretică de $K_4[Fe(CN)_6]$ este 10 g/hl, adică 100 mg/l, se pornește cu stabilirea dozei
7 practice începând de la 11 g/hl, adică 110 mg/l. Lucrând pe probe de 35 ml distilat, se
întocmește tabelul 1.

9 Se lasă probele cărora li s-a administrat soluția etalon 0,5% de $K_4[Fe(CN)_6]$ în repaus
30 min, se tratează apoi cu 0,2 ml soluție apoasă de tanin 0,2%, 0,2 ml soluție apoasă de
11 gelatină 0,2% și 1...2 picături bentogel 1%, și se centrifughează 10 min la 6000 rot/min.

Din supernatant se efectuează controlul excesului de $K_4[Fe(CN)_6]$, ca și în cazul
13 deferizării vinului, prin administrarea a 5 ml distilat centrifugat, 1 ml soluție HCl 1:1 și 1...2
picături soluție suprasaturată de alaunferoamoniacal. În paralel cu această probă se
15 pregătește o probă martor din 5 ml distilat netratat cu $K_4[Fe(CN)_6]$, adaos de 1 ml soluție HCl
1:1 și 1...2 picături de alaun feriamoniacal. Apariția unei nuanțe albastre-verzui, indică
17 prezența excesului de $K_4[Fe(CN)_6]$ la eprubeta 4.

19 *Tabelul 1*

Alegerea dozei de ferocianură de potasiu

Eprubeta cu numărul	1	2	3	4	5	6
ml soluție etalon 0,5% de $K_4[Fe(CN)_6]$ adăugați	0,55	0,6	0,65	0,70	0,75	0,8
g/hl $K_4[Fe(CN)_6]$	11	12	13	14	15	16
Exces de ferocianură: „-“: absent, „+“: prezent	-	-	-	+	+	+
mg/l Cu după demetalizare	0,2					
mg/l Fe după demetalizare	0,4					

27 Doza practică de $K_4[Fe(CN)_6]$ se consideră cea care corespunde primei eprubete
dinaintea celei care a prezentat excesul de $K_4[Fe(CN)_6]$, adică eprubeta 3. La această probă
29 se determină în continuare conținuturile în fier și cupru. Atunci când concentrația în aceste
metale nu este sub nivelul celui impus de reglementările actuale, se mai efectuează în conti-
31 nuare microprobe de tratare între dozele de 13 și 14 g/hl, adică 130 mg/l și 140 mg/l, admi-
nistrând din 0,2 g/hl în 0,2 g/hl $K_4[Fe(CN)_6]$, adică o variație crescătoare de 2 mg/l
33 $K_4[Fe(CN)_6]$, și stabilind apoi doza optimă ce constă în semnalarea absenței excesului și a
unor conținuturi corespunzătoare în Fe și Cu.

35 Când se precizează despre demetalizarea distilatelor, este vorba întotdeauna despre
37 demetalizarea distilatelor alcoolice alimentare de diverse proveniențe agricole.

Când se precizează conținuturile în Fe, Cu și HCN, este vorba despre conținuturile
39 în Fe total sub formă de Fe^{2+} și Fe^{3+} , în Cu total sub formă de Cu^+ și Cu^{2+} și, respectiv, în
HCN total sub forma diverșilor anioni disociați de ferocianuri metalice.

Etapa tehnologică de aplicare a procedurii la nivel industrial

43 Cuprinde diluarea concentrației alcoolice a distilatelor, omogenizarea distilatului
45 diluat, îmbogățirea cu fier a distilatelor având conținut ridicat în cupru și conținut redus în fier,
controlul analitic complex necesar stabilirii dozei practice de $K_4[Fe(CN)_6]$, cântărirea, solubili-
47 zarea și administrarea în picătură a $K_4[Fe(CN)_6]$ sub permanentă amestecare în vederea
omogenizării, controlul aplicării corecte a tratamentului, prin determinarea conținuturilor în

RO 128928 B1

Fe rezidual și Cu rezidual, și prin verificarea absenței ionilor ferocianogeni și a capacității de floclare a ferocianurilor metalelor grele, limpezirea prin cleire mixtă cu gelatină și bentonită și, în cazuri mai rare, cu tanin în locul bentonitei, repaus necesar sedimentării suspensiilor, filtrarea de pe sediment și controlul operației de filtrare prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianuri insolubile.	1 3 5
Diluarea concentrației alcoolice a distilatelor folosește numai apă dedurizată. În caz contrar, cationii de calciu și magneziu din apa nededurizată ar afecta serios eficacitatea demetalizării cu $K_4[Fe(CN)_6]$. Prin diluare concentrația alcoolică a distilatelor poate ajunge la 35...45% volume. Operațiunea de diluare are ca scop facilitarea aplicării tratamentului de demetalizare cu $K_4[Fe(CN)_6]$.	7 9
Omogenizarea distilatului diluat se asigură prin remontaj cu o pompă în circuit închis sau cu un agitator mecanic adecvat, acționat electric. Are ca scop pregătirea în vederea controlului analitic.	11 13
Îmbogățirea cu fier a distilatelor având conținut ridicat în cupru și conținut redus în fier este imperios necesară, deoarece lipsa fierului nu poate asigura eliminarea cuprului din distilatele respective. Această îmbogățire se realizează prin administrare de alaun feriamoniacal, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, în doză de 5...8 g/hl, sau altă sare de fier, cum este $FeSO_4$, în doze de 4...6 mg/l fier total. Tratamentul de îmbogățire în săruri de fier se aplică conform metodologiei în sine cunoscute. Dozele optime de săruri de fier menționate mai înainte se stabilesc pe baza experienței practice anterioare, și trebuie să se încadreze în limitele precizate.	15 17 19 21
Controlul analitic complex al distilatului destinat tratamentului necesar stabilirii dozei practice de $K_4[Fe(CN)_6]$ se referă la determinarea conținuturilor în Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} și HCN, dar include și controlul concentrației alcoolice, al acidității și al pH-ului acestui distilat. După stabilirea dozei practice urmează celelalte operațiuni practice.	23 25
Cântărirea, solubilizarea și administrarea în picătură a $K_4[Fe(CN)_6]$ sub permanentă amestecare, în vederea omogenizării, reprezintă o succesiune de operațiuni care se referă la efectuarea propriu-zisă a tratamentului.	27
Ferocianura de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$, este o sare neutră ce acționează ca un agent de stabilizare și de separare. Se prezintă sub formă de microcristale albe, lucioase, cu o densitate de $1,85 \text{ g/cm}^3$. Ionul $[Fe(CN)_6]$ din compoziția $K_4[Fe(CN)_6]$ este stabil, astfel încât aceasta nu este toxică și de aceea poate servi ca antidot în intoxicațiile cu cupru și fier. Deși nu este mutagenă, $K_4[Fe(CN)_6]$ poate provoca iritații dacă este ingerată, inhalată sau atunci când vine în contact cu pielea. Cea mai bună soluție în aceste situații este de a muta victima la aer curat, sau de a spăla zona afectată cu apă din abundență.	29 31 33 35
Se solubilizează treptat, sub permanentă amestecare cu o baghetă de lemn, curată, până când se obține o suspensie omogenă ce se introduce într-un microrecipient din oțel inoxidabil, prevăzut cu robinet la partea inferioară, și capac ermetic la partea superioară. Administrarea în picătură a suspensiei prin reglarea fină a debitului robinetului permite picăturilor de suspensie de $K_4[Fe(CN)_6]$ să ajungă într-o mastelă curată, în care există în permanență un strat relativ constant de distilat supus tratamentului provenit prin cădere liberă din vasul respectiv. O pompă adecvată, dotată cu un circuit igienizat de absorbție și refulare, preia și distribuie distilatul tratat cu $K_4[Fe(CN)_6]$ din mastelă în recipient, astfel încât să creeze un circuit închis, care, după finalizarea administrării suspensiei, se va continua până când întregul volum de distilat tratat din recipient va parcurge circuitul respectiv de absorbție - refulare.	37 39 41 43 45

1 Controlul aplicării corecte a tratamentului de demetalizare cu $K_4[Fe(CN)_6]$ este asigu-
rat prin determinarea conținuturilor în Fe rezidual și Cu rezidual, prin verificarea absenței
3 ionilor ferocianogeni din distilatul limpede tratat, și prin controlul capacității de floculare a
ferocianurilor metalelor grele. Aceste operațiuni de verificare și control al tratamentului fac
5 apel la metode analitice în sine cunoscute și ușor de aplicat în orice laborator cu o dotare
minimă corespunzătoare.

7 Cleirea mixtă a distilatului tratat cu $K_4[Fe(CN)_6]$ urmărește limpezirea ulterioară a
acestuia. Ca agenți de cleire se utilizează gelatina și bentonita. Uneori bentonita poate fi
9 înlocuită cu tanin, care este o substanță ajutătoare în procesul de cleire. Pregătirea gelatinei,
a bentonitei și, eventual, a taninului se face conform tehnicilor de solubilizare, gonflare și
11 omogenizare în sine cunoscute de orice operator din domeniu. Mecanismul de acțiune al
acestor cleitori este în sine cunoscut, bazându-se pe atracția dintre sarcinile electrice de
13 semn contrar ale taninului și bentonitei, care sunt electronegative, și sarcina electrică a
gelatinei, care este electropozitivă. Dozele optime de cleitori se stabilesc în prealabil prin
15 efectuarea de microteste de laborator. Practica industrială a demonstrat că sunt necesare
doze de gelatină de 5...8 g/hl, doze de bentonită de 30...50 g/hl și, în cazul taninului, doze
17 de 6...8 g/hl.

Repausul necesar sedimentării suspensiilor are ca scop o limpezire cât mai intensă
19 a distilatului tratat, astfel încât sedimentul floconos de la fundul recipientului să devină cât
mai compact. De regulă, îndeplinirea acestui obiectiv necesită o durată de repaus de
21 10...12 zile.

Filtrarea de pe sedimentul compact al distilatului tratat, cleit și limpezit este asigurată
23 cu plăci filtrante adecvate scopului propus. Se recomandă plăci filtrante având greutate
specifică ce este cuprinsă între 950 și 1100 g/m², grosime cuprinsă între 3,3 și 3,6 mm, și
25 permeabilitate exprimată în l/min x m² cuprinsă între 300 și 600. Operațiunea se execută în
condițiile în sine cunoscute, verificându-se periodic diferența de presiune semnalată între
27 intrarea și ieșirea din filtru, care nu trebuie să depășească 0,2...0,3 bari. În aceste condiții,
se asigură umplerea perfectă a filtrului și o repartiție omogenă a debitelor între toate plăcile
29 filtrului.

Controlul eficacității operației de filtrare a distilatului după tratamentele de demetali-
zare și de cleire este asigurat prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianuri insolubile
31 în distilatul filtrat. Această verificare implică un control analitic în sine cunoscut, și se poate
efectua în orice laborator în care se practică demetalizări cu $K_4[Fe(CN)_6]$.

Exemplul 1

35 Se referă la demetalizarea distilatelor cu un conținut în fier cuprins între 1 și 50 mg/l,
și un conținut în cupru de peste 6 mg/l, putând ajunge până la 70 mg/l. Nivelul de demetali-
zare trebuie să coboare până la 1 mg/l cupru, ce reprezintă limita admisă de legislația sani-
37 tară în vigoare, aplicând metodologia prezentată mai înainte. Demetalizarea unor astfel de
distilate este absolut necesară în situațiile când acestea prezintă o capacitate de eroziune
39 ridicată a suprafețelor metalice de contact protejate, adică atunci când posedă aciditate
ridicată corespunzătoare unei valori de pH ce variază între 2,8 și 4.

Acest domeniu de pH permite o floculare rapidă a compușilor formați de ferocianură
43 de potasiu cu cationii existenți în distilatele tratate, prin precipitarea mutuală a acestora cu
coloizii folosiți în mod curent pentru limpezire, cum sunt taninul, gelatina și bentonita.

45 Flocularea coloizilor de ferocianuri metalice formate se produce cu ușurință în mediul
alcoolic al distilatelor alimentare caracterizat prin valori de pH cuprinse între 2,8 și 4,5.
47 Această floculare are loc chiar înainte de introducerea substanțelor cleitoare, spre deosebire
de vinuri, unde se produce mai lent.

Valorile absolute ale pH-urilor distilatelor alcoolice alimentare sunt doar valori aparente, deoarece sunt influențate de „potențialul de lichid” care apare lângă potențialul de difuziune obișnuit, în cazul determinării electrometrice a pH-ului în mediu hidroalcoolic („**pH-ul și aplicațiile lui**”, Editura Tehnică, București, 1964, Autor: Luca C). Din acest motiv, pH-metrele etalonate cu soluții standard apoase nu indică valoarea reală a pH-ului soluțiilor în alte medii.

La valori normale ale acidității distilatelor de 0,1...0,5 g CH₃COOH/100 ml alcool etilic absolut, eliminarea Fe și Cu cu K₄[Fe(CN)₆] decurge normal, cu o capacitate foarte bună de floclare, cu o solubilitate neglijabilă a ferocianurilor formate în mediul puternic alcoolic, iar conținutul în HCN după demetalizare este foarte apropiat de cel inițial. Aceste constatări au fost semnalate în urma pregătirii microprobelor conform metodologiei deja prezentate, și a efectuării analizelor de Fe, Cu și HCN, înainte și după demetalizare cu K₄[Fe(CN)₆]. În acest sens, s-a constatat că distilatele demetalizate cu K₄[Fe(CN)₆] conțin concentrații foarte mici de HCN, care sunt doar cu 0,00004...0,00008% mai mari decât cele ale probelor martor respective. Explicația parțială a acestei constatări se bazează pe solubilitățile mult mai reduse ale ferocianurilor metalelor grele în mediul alcoolic concentrat al distilatelor, față de aceleași solubilități menționate în literatura de specialitate pentru vinuri („**Traité d’Oenologie**”, Tome 2, Editions Dunod, Paris, France, 1961, Autori: Ribereau - Gayon J., ș.a.), în conformitate cu valorile din tabelul 2.

Tabelul 2 21

Solubilitatea ferocianurilor metalelor grele

Ferocianură de:	Solubilitate exprimată în ioni-gram din metalul respectiv/litru vin
Plumb	$3 \cdot 10^{-5}$
Cupru	$1 \cdot 10^{-5}$
Zinc	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Fier	$6,4 \cdot 10^{-6}$
Mangan	$4 \cdot 10^{-5}$

Conținutul în HCN total al distilatelor demetalizate, foarte apropiat de cel al probelor martor nedemetalizate, se explică și prin aceea că reacția ionilor metalici cu K₄[Fe(CN)₆] se desfășoară imediat, iar concentrația ionilor se diminuează până la o valoare suficient de scăzută, pentru care valoarea produselor [(Fe³⁺)₄][Fe(CN)₆⁴⁻]₃ sau [(Cu²⁺)₂][(CN)₆⁴⁻] nu atinge nivelul valorii produselor de solubilitate ale ferocianurilor respective, care sunt foarte mici, fiind de ordinul 10⁻⁵⁵.

Procesul de demetalizare cu K₄[Fe(CN)₆] trebuie însoțit de un tratament cu substanțe cleitoare, însă cu doze mai mici decât în cazul cleirii necesare limpezirii simple a acestora, deoarece capacitatea de floclare a ferocianurilor metalice formate în mediul alcoolic al distilatelor este mare. Capacitatea superioară de floclare a ferocianurilor metalice determină formarea de flacoane de dimensiuni mari, care asigură tratamentul de cleire după demetalizarea distilatelor cu K₄[Fe(CN)₆] o eficacitate sporită, concretizată printr-o accelerare a limpezirii. În experimentările efectuate s-au stabilit pe bază de microprobe prealabile, efectuate în laborator, doze de 6...8 g/hl tanin, 5...7 g/hl gelatină, 30...50 g/hl bentonită.

RO 128928 B1

1 Tratamentul de demetalizare a distilatelor alcoolice alimentare cu $K_4[Fe(CN)_6]$ se
execută conform instrucțiunilor tehnologice elaborate de ministerul de resort, pentru
3 demetalizarea vinurilor, și aprobate de Ministerul Sănătății.

5 Aplicarea corectă a tratamentului de demetalizare cu $K_4[Fe(CN)_6]$ se verifică prin
determinarea conținutului în fier rezidual și cupru rezidual, a lipsei ionilor ferocianogeni și a
capacității de floclare a ferocianurilor metalelor grele.

7 Pragul de securitate în cazul demetalizării distilatelor cu $K_4[Fe(CN)_6]$ poate fi stabilit
sub nivelul celui stabilit pentru vinuri, deoarece ionii metalici nu sunt mascați sub formă de
9 combinații complexe, care să-i mențină sechestrați. În cazul vinurilor, problema eliminării
ionilor metalici este uneori dificil de realizat din cauza mascării acestor ioni, în special a Fe^{3+} ,
11 în complecși metalici cum sunt feritartratul, ferimalatul sau ferifosfatul. În cazul distilatelor,
sărurile de Fe și Cu, cât și cele ale altor metale sunt aproape integral dissociate, deoarece
13 ionii metalici se găsesc în special la starea de oxidare sau valența lor inferioară, din cauza
caracterului reducător al soluțiilor alcoolice, astfel încât este posibilă realizarea demetalizării
15 cu $K_4[Fe(CN)_6]$ până la valori minime ale concentrațiilor ionilor respectivi, fără a exista
pericolul prezenței unui exces al acesteia.

17 Excesul de $K_4[Fe(CN)_6]$ este sensibil depistat prin apariția culorii specifice cu ionul
 Fe^{3+} introdus în reacția de control. Lipsa acestui exces în probele demetalizate este
19 demonstrată și de valorile foarte apropiate ale conținutului în HCN ale probelor tratate, față
de probele martor netratate, după cum rezultă și din tabelul 3.

21 Date analitice concrete, cu exemple de demetalizare cu $K_4[Fe(CN)_6]$ a unor distilate
din această categorie, sunt prezentate în tabelul 3.

RO 128928 B1

Tabelul 3

1

Evoluția conținuturilor în fier, cupru și acid cianhidric la demetalizarea distilatelor cu $K_4[Fe(CN)_6]$

Produsul analizat	Etanol, % volum, 20 °C	Aciditate, g acid acetic/100 ml alcool absolut	pH	Caracteristici fizico-chimice înainte de demetalizare:				Doză de $K_4[Fe(CN)_6]$, g/hl	Caracteristici fizico-chimice după demetalizare:		
				Cu, mg/l	Fe, mg/l		HCN, %		Cu, mg/l	Fe, mg/l	HCN, %
					Dobândit	Adăugat					
Demetalizarea distilatelor cu $K_4[Fe(CN)_6]$, caracterizate prin conținuturi de Fe \leq 50 mg/l și Cu \geq 6 mg/l											
Rachiu drojdie	30,32	0,438	3,5	18,8	0,2	-	0,0006	7	1,4	0,2	0,0006
Rachiu drojdie	30,32	0,438	3,5	18,8	0,2	10	-	15	0,3	0,15	0,0062
Spumă drojdie	35,9	0,301	2,8	8,1	4,2	-	0,0003	5,4	0,3	0,1	0,0003
Rachiu caise	34,04	0,307	3	6,8	2	-	0,001	4	0,2	0,1	0,0012
Distilat de vin - Constanța	69,1	0,12	3,4	9,1	2	-	0,0002	4,6	0,4	0,6	0,00028
Distilat de vin - Prahova	32,4	-		72	1,2	-	0,0004	35	1,4	absent	0,00044
Distilat de vin - Prahova	43,2	-		41,6	0,1	-	0,00014	20	0,1	absent	0,00015
Demetalizarea distilatelor cu $K_4[Fe(CN)_6]$, caracterizate prin conținuturi de Fe \leq 5 mg/l și Cu $<$ 6 mg/l											
Rachiu fructe	34,25	0,18	4,3	4,3	0,4	-	0,0003	1,25	0,15	0,2	0,0003
Țuică prune	52,45	0,105	4,3	3,2	0,1	6	0,0006	4,6	0,2	0,2	0,00064
Distilat de vin - Olt	66,72	-	-	4,2	0,1	10	0,00033	9	0,05	0,08	0,00033
Distilat de vin - Bihor	54,8	-	-	2,9	0,1	10	0,00046	9	0,06	absent	0,00046

3

5

7

9

11

13

15

17

19

21

23

1 Exemplul 2

3 Se referă la distilatele care necesită o demetalizare mai avansată, adică sub 1 mg/l
cupru și, respectiv, sub 1 mg/l fier, și care prezintă înainte de tratamentul cu $K_4[Fe(CN)_6]$ un
5 conținut sub 6 mg/l cupru, și un conținut redus în fier de până la 5 mg/l. Tehnica aplicată
constă în:

7 - îmbogățirea prealabilă a distilatului destinat demetalizării cu $K_4[Fe(CN)_6]$ cu o doză
de 5...10 mg/l fier sub formă de alaun feriamoniacal, ce se traduce prin administrarea unei
9 doze din această sare ferică de 5...8 g/100 l distilat. Acest tratament are ca scop asigurarea
desfășurării normale a reacțiilor și fenomenelor de floculare a coloizilor, fără a fi necesară
11 demetalizarea în trepte, întrucât ionii metalici din distilat nu pot fi complexați și, deci, nu este
necesară deplasarea echilibrelor, în sensul disocierii combinațiilor complexe care s-ar forma
13 în cazul demetalizării vinurilor. Administrarea fierului în exces sub forma alaunului feriamoniacal,
o sare ce se folosește și la limpezirea apelor potabile, nu creează dificultăți deoarece
15 ionii Fe^{3+} sunt eliminați aproape integral în urma efectuării tratamentului de demetalizare
a distilatului respectiv cu $K_4[Fe(CN)_6]$;

17 - eliminarea cuprului din distilat decurge în mod eficace ca urmare a formării fero-
cianurii ferice care acționează ca un schimbător de cationi, astfel încât exercită capacitatea
de a fixa ionii de cupru. De regulă, în practică este necesară reducerea avansată a con-
19 ținutului de cupru determinat prin reacția foarte sensibilă a ionului de cupru cupros, Cu^+ , cu
reactivul Smirnof, care este 2,2'-dichinolilul;

21 - date analitice concrete, care ilustrează exemplele de demetalizare cu $K_4[Fe(CN)_6]$
a unor distilate din această categorie, sunt redată în tabelul 3.

23 Alte exemple de realizare a invenției.

25 Acestea au avut în vedere studiul influenței asupra mărimii dozei de $K_4[Fe(CN)_6]$
utilizate, a unor factori cum sunt concentrația alcoolică a distilatului, stările de oxidare sau
27 treptele de valență ale cationilor existenți în distilat, și echilibrele stabilite între aceste stări
de oxidare sau trepte de valență:

29 - rezultatele experimentărilor efectuate în scopul studierii influenței parametrilor
menționați mai înainte sunt prezentate în tabelele 4, 5 și 6;

31 - la studiul influenței concentrației alcoolice asupra mărimii dozei de $K_4[Fe(CN)_6]$
utilizată a fost necesară variația concentrației alcoolice a distilatului de la 25% volume la 50%
33 volume, care s-a realizat prin adaos de alcool etilic absolut p.a.;

35 - la studiul influenței stărilor de oxidare sau a treptelor de valență ale cationilor
existenți în distilat asupra mărimii dozei de $K_4[Fe(CN)_6]$ utilizate au fost necesare menținerea
conținuturilor constante în cupru total și fier total ale distilatelor supuse demetalizării cu
37 $K_4[Fe(CN)_6]$, ce a fost asigurată prin adaos de $CuSO_4$ și, respectiv, $FeCl_3$, și aplicarea
imediată a tratamentului de demetalizare, cu scopul de a nu se modifica stările de oxidare
sau treptele de valență ale cationilor față de valorile acestora determinate inițial.

39 Exemplul 3

41 Se referă la influența concentrației alcoolice a distilatului asupra mărimii dozei de
 $K_4[Fe(CN)_6]$ necesare demetalizării.

43 Analizând valorile cuprinse în tabelul 4, se constată că, pentru o variație a concen-
trației alcoolice a distilatului de la 25% volume la 50% volume, doza de ferocianură variază
45 de la 12 g/hl la 15 g/hl, în condițiile în care conținutul în fier total s-a modificat nesemnificativ,
iar cel în Cu total a rămas constant ca urmare a adaosurilor corespunzătoare de $CuSO_4$.
Această variație ar trebui să fie în sens invers, adică pe măsură ce crește concentrația
47 alcoolică a distilatului, doza necesară de $K_4[Fe(CN)_6]$ să fie mai mică, deoarece în mediul mai
concentrat în alcool capacitatea de disociere este mai redusă, astfel încât ionii metalici
49 eliberați care sunt capabili de a se combina cu ferocianură să fie în cantitate mai mică.

51 Creșterea dozei de $K_4[Fe(CN)_6]$, conform valorilor prezentate în tabelul 4, se explică
prin creșterea valorii raportului Cu^{2+}/Cu^+ , în cadrul conținutului constant de cupru total de la
3,1/31 la 12,5/22, adică de la 0,1 la 0,57.

RO 128928 B1

Tabelul 4

Influența concentrației alcoolice a distilatelor asupra dozei de $K_4[Fe(CN)_6]$ necesare demetalizării acestora

Nr. probei	Etanol, % Volume, 20°C	Aciditate, g acid acetic/ 100 ml alcool absolut	pH	Caracteristici fizico-chimice înainte de demetalizare:				HCN, %	Doză de $K_4[Fe(CN)_6]$, g/hl	Caracteristici fizico-chimice după demetalizare:		
				Fier total:		Cupru total:				Fier total, mg/l	Cupru total, mg/l	HCN, %
				Fe ³⁺ adăugat, mg/l	Fe ²⁺ dobândit, mg/l	Cu ⁺ , mg/l	Cu ²⁺ , mg/l					
1	25	0,309	2,78	-	0,2	31	3,1	12	0,1	1,2	0,0005	
2	32	0,295	2,8	-	0,19	33	1	13,2	0,12	2	0,0005	
3	35	0,258	2,82	-	0,18	29	5,1	13,5	0,1	2	0,0005	
4	40	0,213	2,9	-	0,17	26	8,2	14	0,12	1,3	0,0005	
5	45	0,177	3	-	0,16	24	10,2	14,3	0,08	1,5	0,0004	
6	50	0,149	3,04	-	0,15	22	12,5	15,1	0,1	0,48	0,0004	

RO 128928 B1

1 Explicația constă în faptul că ionul Cu^{2+} complexează teoretic 3,32 mg $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{mg}$ Cu față de 1,66 mg $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{mg}$ Cu, ce poate fi complexată de ionul Cu^+ .

3 În realitate, valoarea raportului de complexare variază între valorile precizate mai înainte, astfel încât reacțiile de combinare se pot desfășura și în sensul formării ferocianurilor
5 duble ale Cu^+ și Cu^{2+} , cum sunt $\text{Cu}^+ \cdot \text{Cu}^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, deci nu numai în sensul formării ferocianurilor simple, cum sunt ferocianura cuprică, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, și/sau ferocianura cuproasă,
7 $\text{Cu}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

9 Datele analitice din tabelul 4 demonstrează că, în cazul decuprării simple, neasociate cu deferizare, eliminarea cuprului nu se poate realiza până la valori minime. Se observă că de la 24 mg/l Cu total și 0,2 mg/l Fe, în urma tratamentului de demetalizare cu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
11 distilatele au fost aduse la 0,48...2,0 mg/l Cu total și 0,1 mg/l Fe.

Exemplul 4

13 Se referă la influența concentrației alcoolice a distilatului asupra mărimii dozei de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ necesare demetalizării, și a capacității de disociere a ionilor metalici în condiții de pH egal. Această influență s-a verificat prin:

15 - administrarea în două soluții sintetice de alcool etilic de 25% volume și, respectiv, 50% volume, la care s-a corectat pH-ul prin acidifiere cu o soluție de acid acetic de concentrație 0,3 g/100 ml alcool etilic absolut, a unor doze egale de 10 mg/l fier sub formă de FeCl_3 ;

17 - administrarea unor doze crescătoare de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de 4,5 g/hl, 5,5 g/hl și, respectiv, 7 g/hl;

19 - rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5. Se observă că la aceeași doză de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ aplicată, conținutul în fier rezidual în excesul de ferocianură este apropiat pentru
21 cele două soluții sintetice de alcool etilic de 25% volume și, respectiv, 50% volume. În acest context, concentrația alcoolică a distilatului nu influențează în mod sensibil mărimea dozei
23 de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ necesare pentru demetalizare.

Exemplul 5

25 Se referă la influența concentrației alcoolice a distilatului și la stările de oxidare sau valențele fierului și cuprului din compoziția acestuia asupra mărimii dozei de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ necesare demetalizării. Influența acestor parametri s-a studiat pe același distilat utilizat în
27 experimentările cuprinse în exemplul 3, la care s-a variat concentrația alcoolică de la 25%
29 volume la 50% volume cu etanol p.a., procedându-se în același mod.
31

33 *Tabelul 5*

35 *Influența concentrației alcoolice a distilatului asupra mărimii dozei de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ necesare demetalizării, și a capacității de disociere a ionilor metalici în condiții de pH egal*

Doza de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Soluție de 25% volume alcool			Soluție de 25% volume alcool		
	Fe	Exces de ferocianură		Fe	Exces de ferocianură	
g/hl	mg/l	Absent -	Prezent +	mg/l	Absent -	Prezent +
4,5	0,7	-	-	0,5	-	
5,5	0,1	-		0,1	-	
7,0	absent		0	absent		0

RO 128928 B1

Cele două probe au fost îmbogățite cu aceeași cantitate de 20 mg Fe ³⁺ administrat sub formă de FeCl ₃ , iar conținutul în cupru a fost adus integral la forma bivalentă sau la starea de oxidare superioară 2+ prin adaosul a 3...4 picături de soluție 10% H ₂ O ₂ .	1 3
Datele prezentate în tabelul 6 demonstrează că la conținuturi în fier și cupru constante, aflate în stări de oxidare sau valențe superioare, doza de K ₄ [Fe(CN) ₆] administrată nu variază sensibil, fiind cuprinsă între 22 și 23 g/hl, atunci când concentrația alcoolică a distilatului se dublează de la 25% volume la 50% volume.	5 7
Având în vedere rezultatele obținute, se poate concluziona că până la un conținut în etanol de 50% volume și în condiții de pH variabil, cuprins în intervalul 3,5 ± 1, se poate realiza în condiții optime demetalizarea distilatelor cu grad avansat de oxidare, ajungând până la conținuturi sub 1 mg/l cupru și sub 1 mg/l fier, care sunt admise de legislațiile actuale.	9 11

RO 128928 B1

Tabelul 6

1

Influența concentrației alcoolice a distilatului și a stărilor de oxidare a fierului și a cuprului în compoziția acestuia asupra mărimii dozei de $K_4[Fe(CN)_6]$ necesare demetalizării

3

Nr. probei	Etanol, % Volume, 20°C	Aciditate, g acid acetic/100 ml alcool absolut	pH	Caracteristici fizico-chimice înainte de demetalizare:				HCN, %	Doză de $K_4[Fe(CN)_6]$, g/hl	Caracteristici fizico-chimice după demetalizare:		
				Fier total:		Cupru total:				Fier total, mg/l	Cupru total, mg/l	HCN, %
				Fe ³⁺ adăugat, mg/l	Fe ²⁺ dobândit, mg/l	Cu ⁺ , mg/l	Cu ²⁺ , mg/l					
1	25	0,309	2,78	20	0,2	-	34	0,00053	23	0,1	0,02	0,00055
2	32	0,295	2,8	20	0,19	-	34	0,00057	22,5	0,5	0,02	0,00055
3	35	0,258	2,82	20	0,18	-	34	0,0005	22	0,8	0,2	0,00048
4	40	0,213	2,9	20	0,17	-	34	0,00057	22,5	0,6	0,1	0,00057
5	45	0,177	3	20	0,16	-	34	0,00048	22,5	0,52	0,02	0,00048
6	50	0,149	3,04	20	0,15	-	34	0,00044	22,5	0,45	0,02	0,00046

13

15

17

1. Procedeu de demetalizare cu ferocianură de potasiu a distilatelor alcoolice alimentare, **caracterizat prin aceea că**, în scopul obținerii unor produse alcoolice cu grad ridicat de inocuitate și stabilitate fizico-chimică garantată, ca urmare a reducerii conținuturilor în fier, cupru și alte metale grele sub limitele admise de legislație, cuprinde diluarea concentrației alcoolice a distilatelor cu apă dedurizată la 35...45% volume, omogenizarea distilatului diluat, determinarea conținuturilor în Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} și HCN, administrare de alaun feriamoniacal, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, în doză de 5...8 g/hl, sau altă sare de fier, cum este FeSO_4 , în doze de 4...6 mg/l fier total, numai la distilatele având conținut ridicat în cupru și sărace în fier, calculul dozei teoretice de ferocianură de potasiu pe baza valorilor determinate ale conținuturilor în Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ și Cu^{2+} , stabilirea dozei practice de ferocianură de potasiu, pe bază de microprobe, conform metodologiei cunoscute, ce implică mărirea dozei teoretice cu valori variind între ele cu 1 g/hl și, dacă este necesar, cu valori variind din 0,2 g/hl în 0,2 g/hl, pentru intervalul ales anterior, în scopul stabilirii cât mai exacte a dozei, astfel încât să rezulte conținuturi în fier rezidual sub 5 mg/l sau sub 1 mg/l, în funcție de situație, și conținuturi în cupru rezidual sub 1 mg/l, constatarea absenței excesului de ferocianură de potasiu, cântărirea, solubilizarea și administrarea în picătură a ferocianurii de potasiu sub permanentă amestecare în vederea omogenizării, controlul aplicării corecte a tratamentului, prin determinarea conținuturilor în fier rezidual și cupru rezidual, și prin verificarea absenței ionilor ferocianogeni și a capacității de floclare a ferocianurilor metalelor grele, limpezirea prin cleire mixtă cu gelatină în doze de 5...7 g/hl și bentonită în doze de 30...50 g/hl, și, în cazuri mai rare, cu tanin în locul bentonitei, în doze de 6...8 g/hl, repaus necesar sedimentării suspensiilor, filtrarea de pe sediment și controlul operației de filtrare prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianuri insolubile. 25
2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** poate fi aplicat distilatelor alcoolice alimentare care au concentrații alcoolice cuprinse între 25 și 70% volume, acidități normale variind între 0,1 și 0,5 g acid acetic/100 ml alcool etilic absolut, pH variabil, cuprins în intervalul $3,5 \pm 1$, conținuturi ridicate în fier de până la 50 mg/l, în cupru de până la 70 mg/l și în alte metale toxice, indiferent de stările de oxidare ale cationilor acestora, fără a necesita corecție de pH, prin simpla îmbogățire a distilatelor cu săruri de fier, ca urmare a formării ferocianurilor ferice care acționează ca schimbători de ioni pentru cationii Cu^{2+} și Cu^+ . 31

