



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00288**

(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:
P. RIBEREAU-GAYON, D. DUBOURDIEU,
BERNARD DONECHE, ALINE LONVAUD,
"THE MICROBIOLOGY OF WINE AND
VINIFICATIONS", HANDBOOK OF

ENOLOGY, 2nd EDITION, VOL. 2, CAP. 8,
PP. 195-215, JOHN WILEY AND SONS,
LTD, MAREA BRITANIE, 2006;
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 RED WINE
DEMETALISATION BY POTASSIUM
FERROCYANIDE", THE 9th CONFERENCE
ON PHYSICAL CHEMISTRY, PP. 23-25,
GALAȚI, 1998

(54) **PROCEDEU DE STABILIZARE A VINURILOR ROȘII FAȚĂ DE**
CASELE METALICE



1 Prezenta invenție, utilizabilă în industria vinicolă, se referă la un procedeu tehnologic
de stabilizare a vinurilor roșii față de casele metalice, care se bazează pe aplicarea trata-
3 mentului de demetalizare cu ferocianura de potasiu $K_4[Fe(CN)_6]$.

Stabilizarea vinurilor roșii față de casele metalice devine obligatorie atunci când
5 acestea conțin cantități notabile de cationi cum sunt Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu , Zn^{2+} și alții, care se
găsesc, de obicei, sechestrați în combinații stabile, cum ar fi feritartratul, feritanatul, dar mai
7 puțin sau deloc sub forma ferimalatului, întrucât vinurile roșii suferă fermentația malolactică,
ce este indispensabilă în vederea asigurării stabilității lor biologice. Vinurile roșii, având o
9 intensitate colorantă pronunțată, creează numeroase dificultăți în aplicarea tratamentului de
demetalizare cu $K_4[Fe(CN)_6]$, deși, comparativ cu alte procedee, acesta s-a dovedit a fi cel
11 mai avantajos. Dificultățile semnalate constau în imposibilitatea realizării unor faze impor-
tante ale procedurii, cum ar fi dozarea separată a conținuturilor în Fe^{3+} și Fe^{2+} necesare la
13 calculul dozei teoretice de $K_4[Fe(CN)_6]$, controlul excesului de $K_4[Fe(CN)_6]$ și al conținutului
în fier rezidual și cupru rezidual, cât și în examinarea vizuală corespunzătoare a nuanțelor
15 din gama albastru-verde datorate formării ferocianurilor insolubile, cum sunt ferocianura
ferică sau albastru de Berlin, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, în urma reacțiilor ce au loc între $K_4[Fe(CN)_6]$ și
17 cationii de fier. Din aceste motive se impune găsirea unor soluții tehnice eficiente de demetali-
zare a vinurilor roșii până la un nivel al concentrațiilor în metale grele sub limitele admise de
19 legislațiile actuale.

În literatura străină de specialitate există o lucrare de referință la nivel mondial
21 („*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 referitoare la stabilizarea metalică a vinurilor roșii
23 cu $K_4[Fe(CN)_6]$, dar abordează în detaliu numai stabilizarea vinurilor albe cu $K_4[Fe(CN)_6]$.
Deși legislația franceză actuală interzice stabilizarea vinurilor roșii cu $K_4[Fe(CN)_6]$, totuși
25 Organizația Internațională a Viei și Vinului, OIV, prevede acest tratament și pentru vinurile
roșii. Între procedeul cunoscut de demetalizare a vinurilor albe cu $K_4[Fe(CN)_6]$ și orice alt
27 procedeu similar inovativ, destinat demetalizării vinurilor roșii cu aceeași substanță, există
unele elemente comune, cum sunt stabilirea dozei teoretice de ferocianură de potasiu, efec-
29 tuarea și controlul propriu-zis al tratamentului, repausul necesar sedimentării suspensiilor,
tratamentele de limpezire cu gelatină și bentonită, urmate de filtrare. Pe lângă aceste
31 elemente comune, la demetalizarea vinurilor roșii cu $K_4[Fe(CN)_6]$ există și multe deosebiri
tehnice față de demetalizarea vinurilor albe cu $K_4[Fe(CN)_6]$, care se referă la imposibilitatea
33 dozării separate a conținuturilor în Fe^{3+} și Fe^{2+} necesare la calculul dozei teoretice de
 $K_4[Fe(CN)_6]$, la imposibilitatea controlului excesului de $K_4[Fe(CN)_6]$ și al conținutului în fier
35 rezidual și cupru rezidual, cât și la imposibilitatea examinării vizuale corespunzătoare a
nuanțelor din gama albastru-verde, datorate formării ferocianurilor insolubile, cum sunt
37 ferocianura ferică sau albastru de Berlin, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, în urma reacțiilor care au loc între
39 $K_4[Fe(CN)_6]$ și cationii de fier.

În plus, metoda de calculare a dozei de tratament cu $K_4[Fe(CN)_6]$ în condițiile de
41 multiplă imposibilitate menționate mai înainte este diferită de metoda aplicată la tratamentul
de demetalizare a vinurilor albe cu $K_4[Fe(CN)_6]$.

În aceeași lucrare de referință la nivel mondial („*Traité d'Oenologie. Tome 1 -*
43 *Microbiologie du vin. Vinifications*”, Editions Dunod, Paris, France, 2004, Autori: Ribereau -
Gayon P. ș.a.) sunt descrise operațiuni tehnologice curente care sunt indispensabile în
45 reușita tratamentului cu $K_4[Fe(CN)_6]$. Este vorba despre operațiunile tehnologice de sulfitare,
dar și de cele de limpezire și filtrare după demetalizare, amintite mai înainte.
47

Se mai cunoaște o idee originală, referitoare la subiectul abordat mai înainte	1
(„ Cercetări privind asigurarea stabilității fizico-chimice a distilatelor alcoolice alimentare ”. The 9 th Conference on Physical Chemistry, Abstracts, 10/21, Autori: Croitoru C, Ceacăru S.), prezentată sub formă de rezumat în volumul unei manifestări științifice, care	3
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	5
și analitici specifici, care să fi fost cuprinse în etapele respective. Rezumatul conține o simplă	7
enumerare a unor operațiuni, astfel încât nu poate dezvălui caracterul de noutate și inventivitate al procedurii. Această enumerare nu permite nici măcar unui specialist experimentat	9
să aplice în practică acest procedeu deoarece este necesar mai întâi să se studieze temeinic un exemplu în acest sens, iar specialistul interesat să asiste măcar o singură dată la punerea	11
în practică a procedurii elaborat.	
În plus, acest rezumat relevă numeroase carențe și lipsuri:	13
- nu lămurește modul cum potențialul de oxidoreducere al vinului roșu ajunge la valori favorabile reducerii fierului trivalent la fier bivalent, care este necesară procedurii de demetalizare cu $K_4[Fe(CN)_6]$;	15
- nu precizează o formulă de calcul a dozei de $K_4[Fe(CN)_6]$ specifice pentru demetalizarea vinurilor roșii;	17
- nu specifică modul cum se identifică și cum se localizează așa-numita „zonă periculoasă” în care coexistă ioni de fier și ioni ferocianogeni;	19
- nu menționează cum se asigură alegerea dozei optime de ferocianură de potasiu în afara „zonei periculoase”;	21
- nu relevă parametrii analitici și nici valorile acestora capabile să caracterizeze exteriorul „zonei periculoase”.	23
Având în vedere aspectele prezentate mai înainte, este imperios necesară elaborarea unei soluții tehnice viabile și eficiente, care să permită îndeplinirea acestui obiectiv.	25
Problema pe care o rezolvă invențiile revendicate se referă la elaborarea unui procedeu simplu și eficient de reducere a conținutului în metale grele din vinurile roșii, care să le asigure stabilitatea durabilă față de casele metalice, în condițiile în care conținuturile remanente de fier, cupru, alte metale grele și acid cianhidric sunt situate cu mult sub limitele admise de toxicitate.	27
	29
	31
Procedeu de demetalizare cu ferocianură de potasiu a vinurilor roșii, conform invenției, înlătură dezavantajele celorlalte procedee prin aceea că este alcătuit dintr-o succesiune de operațiuni ce cuprind sulfatarea vinului până la un nivel de 40...50 mg/l dioxid de sulf liber, prelevarea de probe omogene, în vederea constituirii probei medii de testare, determinarea conținuturilor în fier total, cupru total și acid cianhidric total, stabilirea dozei teoretice de ferocianură de potasiu pe baza conținuturilor în fier total, fier rezidual stabilit inițial la 4...5 mg/l și a unui coeficient cunoscut, determinat experimental, efectuarea propriu-zisă a microprobelor de demetalizare, prin tratarea a 6 probe de 50 ml vin cu doze crescând cu 1 g/hl de ferocianură de potasiu, superioare dozei teoretice, folosind o soluție etalon 0,5% ferocianură de potasiu, cleirea și centrifugarea microprobelor tratate conform metodologiei cunoscute, determinarea concentrațiilor în fier total din mineralizatele cenușilor supernatantelor microprobelor cleite și centrifugate, întocmirea graficului ce redă variația conținutului în fier total al vinului din microprobele supuse demetalizării în funcție de mărimea dozelor de ferocianură de potasiu, stabilirea pe grafic a zonei „periculoase” în care coexistă ioni de fier și ioni ferocianogeni, stabilirea dozei de tratament cu ferocianură de potasiu în afara zonei „periculoase”, pe baza corelației dintre creșterea conținutului în fier rezidual pe seama fierului prezent în excesul de ferocianură de potasiu, verificarea corectitudinii stabilirii dozei de	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

ferocianură de potasiu în funcție de conținuturile în fier, cupru și acid cianhidric total determinate din proba de vin tratată ce se consideră a fi corespunzătoare aplicării lotului de vin destinat tratamentului, cântărirea, solubilizarea și administrarea în picătură, sub permanentă omogenizare, a ferocianurii de potasiu, controlul aplicării corecte a tratamentului, prin determinarea conținuturilor în fier rezidual, cupru remanent și acid cianhidric total, limpezirea prin cleire mixtă cu gelatină în doză de 2 g/hl și bentonită în doză de 100 g/hl, filtrarea după sedimentarea suspensiilor, și controlul operației de filtrare prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianuri solubile.

Procedeul de stabilizare a vinurilor roșii față de casele metalice, conform invenției, se caracterizează prin aceea că permite localizarea zonei „periculoase”, în care coexistă ioni de fier și ioni ferocianogeni, în jurul unei curbe ce reprezintă variația conținutului în fier total, în mg/l, în funcție de dozele de ferocianură de potasiu administrate, în g/hl, asigură alegerea dozei optime de ferocianură de potasiu în afara zonei „periculoase”, în care excesul de ferocianură de potasiu este semnalat prin creșterea fierului din cenușă odată cu creșterea dozei, și ținând cont de limitele ce admit un conținut în fier rezidual sub 4...5 mg/l, un conținut în cupru remanent sub 1 mg/l și un conținut în acid cianhidric total ce corespunde unei diferențe de titrare a acestuia cu AgNO_3 N/1000 raportat la volumul de AgNO_3 N/1000 folosit la titrarea acidului cianhidric din proba martor netratată cu ferocianură de potasiu, care trebuie să fie mai mică de 0,5 ml.

Procedeul de stabilizare a vinurilor roșii față de casele metalice, conform invenției, se caracterizează prin aceea că permite demetalizarea eficientă a tuturor vinurilor roșii, indiferent de caracteristicile lor cromatice, adică pentru orice valoare a intensității lor colorante și pentru orice nuanță a culorii acestora, și garantează lipsa toxicității prin controlul deplin asupra unui eventual conținut în acid cianhidric total peste limitele admise.

Procedeul de stabilizare a vinurilor roșii față de casele metalice, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- asigură o demetalizare eficientă a vinului roșu tratat până la conținuturi în fier rezidual sub 4...5 mg/l, și în cupru remanent sub 1 mg/l, ce se poate verifica simplu și eficient pe cale analitică, prin semnalarea unui conținut în HCN total ce corespunde unei diferențe de titrare a acestuia cu AgNO_3 N/1000, raportat la volumul de AgNO_3 N/1000 folosit la titrarea HCN din proba martor netratată cu $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, care trebuie să fie mai mică de 0,5 ml;
- stabilește cu ușurință și exactitate excesul de ferocianură de potasiu;
- permite realizarea unei stabilități metalice garantate, și asigură lipsa toxicității prin controlul deplin asupra unui eventual conținut în HCN total peste limitele admise;
- asigură o ameliorare a însușirilor gustative, astfel încât vinurile roșii respective devin mai fine, mai sule, mai catifelate decât vinurile inițiale, cu conținut ridicat în ioni metalici;
- nu necesită investiții suplimentare sau mijloace financiare deosebite, în vederea aplicării sale la nivel industrial.

Procedeul de demetalizare cu ferocianură de potasiu a vinurilor roșii este alcătuit dintr-o succesiune de operațiuni ce cuprind sulfitarea vinului până la un nivel de 40...50 mg/l dioxid de sulf liber, prelevarea de probe omogene, în vederea constituirii probei medii de testare, determinarea conținuturilor în fier total, cupru total și acid cianhidric total, stabilirea dozei teoretice de ferocianură de potasiu pe baza conținuturilor în fier total, fier rezidual stabilit inițial la 4...5 mg/l și a unui coeficient cunoscut, determinat experimental, efectuarea propriu-zisă a microprobelor de demetalizare, prin tratarea a 6 probe de 50 ml vin cu doze crescânde cu 1 g/hl de ferocianură de potasiu, superioare dozei teoretice, folosind o soluție etalon 0,5% ferocianură de potasiu, cleirea și centrifugarea microprobelor tratate conform metodologiei cunoscute, determinarea concentrațiilor în fier total din mineralizatele cenușilor

supernatantelor microprobelor cleite și centrifugate, întocmirea graficului ce redă variația conținutului în fier total al vinului din microprobele supuse demetalizării, în funcție de mărirea dozelor de ferocianură de potasiu, stabilirea pe grafic a zonei „periculoase” în care coexistă ioni de fier și ioni ferocianogeni, stabilirea dozei de tratament cu ferocianură de potasiu în afara zonei „periculoase”, pe baza corelației dintre creșterea conținutului în fier rezidual, pe seama fierului prezent în excesul de ferocianură de potasiu, verificarea corectitudinii stabilirii dozei de ferocianură de potasiu în funcție de conținuturile în fier, cupru și acid cianhidric total determinate din proba de vin tratată, ce se consideră a fi corespunzătoare aplicării lotului de vin destinat tratamentului, cântărirea, solubilizarea și administrarea în picătură, sub permanentă omogenizare, a ferocianurii de potasiu, controlul aplicării corecte a tratamentului, prin determinarea conținuturilor în fier rezidual, cupru remanent și acid cianhidric total, limpezirea prin cleire mixtă cu gelatină în doză de 2 g/hl, și bentonită în doză de 100 g/hl, filtrarea după sedimentarea suspensiilor, și controlul operației de filtrare prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianuri solubile.

Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției, în legătură și cu figura ce reprezintă variația concentrației de fier în vinurile roșii demetalizate cu doze crescătoare de $K_4[Fe(CN)_6]$.

Exemplu

Procedeu elaborat cuprinde o succesiune de etape tehnologice, formată din pregătirea lotului de vin roșu destinat demetalizării cu $K_4[Fe(CN)_6]$, stabilirea dozei teoretice de $K_4[Fe(CN)_6]$ necesară demetalizării, stabilirea dozei practice de $K_4[Fe(CN)_6]$ necesară demetalizării, verificarea corectitudinii dozei practice de $K_4[Fe(CN)_6]$, și aplicarea tratamentului la nivel industrial.

Pregătirea lotului de vin roșu destinat demetalizării cu $K_4[Fe(CN)_6]$ constă în sulfitare, omogenizare și prelevare mostre pentru control analitic.

Sulfitarea lotului de vin roșu trebuie să asigure un nivel de 40...50 mg/l SO_2 liber. Se realizează cu dioxid de sulf lichefiat, conform tehnicii în sine cunoscute. Are ca scop eliberarea ionilor de Fe^{3+} sechestrați în combinații complexe, prin reducerea lor la ioni Fe^{2+} care pot reacționa rapid cu $K_4[Fe(CN)_6]$. Se recomandă ca operațiunea de sulfitare să fie însoțită de menținerea vinului la adăpost de oxigenul din aer, timp de 2...3 săptămâni, astfel încât potențialul său de oxidoreducere să ajungă la valori favorabile reducerii Fe^{3+} la Fe^{2+} .

Omogenizarea vinului roșu sulfitat este necesară în scopul asigurării unei protecții antioxidante eficace în întregul volum din vasul respectiv. Se realizează conform tehnicilor în sine cunoscute, cu un agitator mecanic adecvat, acționat electric, sau cu o pompă adecvată, printr-un circuit închis de absorbție-refulare.

Prelevarea mostrelor de vin roșu sulfitat și omogenizat pentru controlul analitic se aplică numai după o verificare prealabilă a densității la părțile superioară și inferioară ale vasului respectiv. Mostrele prelevate sunt valabile, adică permit aplicarea corectă a tratamentului cu $K_4[Fe(CN)_6]$ numai în cazul când ele dovedesc perfectă omogenitate a lotului de vin roșu din recipient, concretizată prin valori egale ale conținuturilor principalelor caracteristici fizico-chimice, cum sunt alcoolul, zaharurile, și aciditate totală, dar și valori sensibil egale ale conținuturilor în ioni metalici, cum sunt fierul total și cuprul total, dozate din mineralizatele cenușilor mostrelor respective, conform metodologiilor standardizate în sine cunoscute. În situația în care nivelul de omogenitate corespunde, din cele două mostre prelevate se alcătuieste mostra medie de lucru. În caz contrar, se procedează la o omogenizare suplimentară.

Stabilirea dozei teoretice de $K_4[Fe(CN)_6]$ necesară demetalizării, exprimată în g/hl, va ține seama de următorii parametri:

- conținutul în fier total dozat din cenușă, notat cu "X" și exprimat în mg/l, din care se scade valoarea conținutului în fier rezidual ce va rămâne în vin după aplicarea tratamentului care s-a stabilit a fi de 4 mg/l;

1 - diferența „X - 4”, care se înmulțește cu cifra 6, ce reprezintă un coeficient mediu,
 3 stabilit în urma efectuării a sute de experimentări; acest coeficient este în funcție de stările
 de oxidare ale ionilor de fier, și de relația stoichiometrică obținută în urma reacției lor cu
 ferocianura de potasiu;

5 - împărțirea la 10 a produsului „(X - 4) x 6”, cu scopul de a trece de la exprimarea în
 mg/l la exprimarea în g/hl;

7 - conținutul în cupru, care, în cazul vinurilor, este, în general, sub 2 mg/l. De regulă,
 ionii de Cu^{2+} fiind precipitați sub formă de sulfură în procesul vinificației, nu influențează
 9 sensibil mărimea dozei de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;

- în condițiile precizate mai înainte, relația ce exprimă doza teoretică de ferocianură
 11 de potasiu va fi:

$$\text{Grame ferocianură de potasiu/hectolitru vin roșu} = [(X - 4) \times 6]/10;$$

13 - presupunând că vinul roșu conține 19 mg/l fier total, și stabilind valoarea conținutului
 în fier rezidual la 4 mg/l, valoarea dozei teoretice de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ va fi:

$$[(19 - 4) \times 6]/10 = 9 \text{ g/hl.}$$

15 Stabilirea dozei practice de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ necesară demetalizării este cea mai impor-
 17 tantă etapă tehnologică a procedurii. Aparatura, ustensilele și sticlăria de laborator nece-
 sară cuprind o centrifugă de laborator, 6 eprubete de centrifugare de 50 ml și pipete de
 19 diverse capacități volumice. Pornind de la valoarea ce reprezintă doza teoretică de
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ menționată mai înainte, se procedează la stabilizarea scării pentru demetalizare,
 21 întocmindu-se tabelul de mai jos, care cuprinde pe verticală 6 rubrici, notate 1, 2...6, ce
 respectă ordinea etapelor de lucru:

23 - rubrica 1 înregistrează numărul probelor care vor fi tratate cu doze crescânde de
 ferocianură de potasiu. În fiecare dintre cele 6 eprubete de centrifugare se introduc prin
 25 pipetare câte 50 ml vin roșu din proba medie a lotului ce urmează a fi demetalizat;

- rubrica 2 cuprinde cantitățile crescânde de soluție etalon 0,5% de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$,
 27 exprimate în ml, care se administrează în cele 6 eprubete de centrifugare ce conțin câte
 50 ml vin roșu. La prepararea soluției etalon 0,5% de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ se va avea în vedere utili-
 29 zarea de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ din același lot care se va folosi la tratarea lotului de vin roșu, și
 folosirea obligatorie de apă bidistilată, obținută în instalații confecționate din sticlă, și nu în
 31 instalații din cupru sau alte aliaje, care este necesară la prepararea soluției etalon. Cantitatea
 de 0,5 g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ va fi cântărită la o balanță analitică având precizia de 0,0002 g;

33 - rubrica 3 se referă la exprimarea în g $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ /hl vin roșu a cantităților de
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ introduse sub formă de soluție etalon. Prima valoare din rubrica 3, adică 9 g/hl,
 35 este cea care reprezintă doza teoretică, calculată mai înainte. După adăugarea soluției
 etalon 0,5% de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, fiecare eprubetă se omogenizează și se lasă în repaus timp
 37 30 de min. După acest repaus se adaugă în fiecare eprubetă câte 0,5 ml soluție apoasă de
 gelatină 0,2%, se omogenizează și se lasă în repaus 15 min, în vederea floculării coloidului
 39 de ferocianură ferică. Apoi se introduc în fiecare eprubetă câte 2...3 picături de bentogel
 10%, se omogenizează conținuturile și se lasă din nou în repaus câte 15 min, cu scopul de
 41 a facilita flocularea bentonitei cu excesul de gelatină. Urmează centrifugarea fiecărei probe
 timp de 10 min la o turație de 6000 rot/min, deoarece hârtia de filtru calitativă conține fier, iar
 43 cea cantitativă are caracter adsorbat, putând genera erori de analiză;

- rubrica 4 menționează valorile conținuturilor în fier total ale celor 6 probe de vin roșu
 45 tratat și centrifugat, exprimate în mg/l, determinate din cenușile mineralizatorilor obținute din
 fracțiunile limpezi rezultate în urma precipitării și separării ferocianurilor metalice insolubile,
 47 folosind metoda standardizată cu ortofenantrolină. În cazul expus mai înainte, concentrațiile
 în fier ale supernatantelor au scăzut de la 5,6 mg/l până la zero, pentru probele de vin roșu

tratate cu 9 g/hl până la 12 g/hl $K_4[Fe(CN)_6]$, pentru ca apoi să crească până la 3,6 mg/l, când doza de $K_4[Fe(CN)_6]$ a crescut de la 12 la 15 g/hl. Variația bruscă a conținutului în fier indică apariția unei „zone periculoase”, în jurul dozei de 12 g/hl $K_4[Fe(CN)_6]$. În această zonă trebuie determinat excesul de $K_4[Fe(CN)_6]$. În aceste condiții, pragul de siguranță se păstrează la 4...5 mg/l fier rezidual, astfel încât, pentru cazul de față, doza optimă de $K_4[Fe(CN)_6]$ se găsește între 9 și 10 g/hl, fără ca această valoare să fie definitivă;

- rubrica 5 cuprinde valorile conținuturilor în cupru total ale supernatantelor celor 6 probe, determinate din mineralizatele cenușilor acestora, conform metodei standardizate în sine cunoscută;

- rubrica 6 înregistrează rezultatele controlului excesului de $K_4[Fe(CN)_6]$. În momentul în care într-una dintre probe apare un exces de $K_4[Fe(CN)_6]$ solubilă, acesta este evidențiat prin creșterea conținutului în fier în mineralizatul obținut din supernatantul probei cleite și centrifugate. O creștere relativ mică, de 2 g/hl $K_4[Fe(CN)_6]$, adăugată în exces vinului roșu tratat, față de doza maximă admisă, determină numai pe seama fierului existent în molecula de $K_4[Fe(CN)_6]$ o creștere a conținutului în fier rezidual în proba respectivă de 2,8 mg/l, după cum rezultă și din tabelul de mai jos. Această valoare de 2,8 mg/l fier rezidual poate fi sesizată cu exactitate prin determinarea colorimetrică, cu ortofenantrolină sau cu sulfocianură de potasiu, conform metodei standardizate în sine cunoscută.

Stabilirea dozei optime de ferocianură de potasiu necesară demetalizării unui vin roșu

1.	Numărul probei de vin roșu	1	2	3	4	5	6
2.	ml soluție etalon 0,5% $K_4[Fe(CN)_6]$ adăugată în 50 ml vin roșu	0,9	1	1,1	1,2	1,3	1,5
3.	g $K_4[Fe(CN)_6]$ /hectolitri de vin roșu	9	10	11	12	13	15
4.	mg Fe/l vin roșu din cenușă	5,6	4	1,5	0	1,2	3,6
5.	mg Cu/l vin roșu din cenușă	0,8	0,7	0,6	0,6	0,6	0,5
6.	ml $AgNO_3$ N/1000	-	-	-	-	-	-

x)“-” înseamnă ml $AgNO_3$ N/1000 < 0,5 ml

“+” înseamnă ml $AgNO_3$ N/1000 > 0,5 ml

Verificarea corectitudinii dozei practice de $K_4[Fe(CN)_6]$ trebuie să țină cont și de valoarea diferenței între conținutul în HCN total al probei demetalizate cu doza optimă aleasă de $K_4[Fe(CN)_6]$, și conținutul în HCN total al probei martor nedemetalizate, adică vinul roșu, respectiv, netratat cu $K_4[Fe(CN)_6]$, dar cleit și centrifugat în aceleași condiții. Determinările privind conținutul în HCN se efectuează conform metodologiei în sine cunoscute („Recueil des methodes internationales d'analyse des vins”, Methode A24c), iar rezultatele obținute se exprimă în ml $AgNO_3$ N/1000. Diferența între valorile obținute pentru proba tratată și proba martor se notează cu Δ ml $AgNO_3$ N/1000. Pentru doze de $K_4[Fe(CN)_6]$ corespunzător alese, valoarea Δ ml $AgNO_3$ N/1000 trebuie să fie sub 0,5 ml, care înseamnă conținuturi în HCN absolut nepericuloase, cu mult sub limita de toxicitate. În alți termeni, proba de vin roșu tratată nu prezintă exces de $K_4[Fe(CN)_6]$ când numărul de ml $AgNO_3$ N/1000 folosiți la titrarea HCN pe care îl conține nu depășește 0,5 ml față de numărul de ml $AgNO_3$ N/1000 folosiți la titrarea HCN existent în proba martor, după cum se observă și din graficul prezentat în figură.

Aspectul curbei (1) din figură corespunde vinurilor roșii în care fierul nu este complexat, la care creșterea dozei de $K_4[Fe(CN)_6]$ de la 9...10 g/hl la 12 g/hl poate elimina fierul în totalitate. Schimbarea pantei curbei, cu apariția punctului de inflexiune, se datorează creșterii conținutului în fier rezidual, odată cu apariția excesului de $K_4[Fe(CN)_6]$. Această

creștere provine din fierul existent în molecula de $K_4[Fe(CN)_6]$ care nu a mai participat la precipitarea de ioni metalici cum sunt Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} și alții, iar conținutul său se determină tot din cenușa supernatantului probei respective. În cazul altor vinuri roșii, demetalizate cu $K_4[Fe(CN)_6]$ după același procedeu, în care o parte din conținut inițial în fier este mascat sub formă de complecși cu stabilitate mai mare decât cea a complecșilor ferocianurilor metalelor ce urmează a fi eliminate, alura curbelor care stabilesc „zonele periculoase” ale excesului de $K_4[Fe(CN)_6]$ va avea forma curbelor (2) și (3) din figură.

Prin aplicarea procedurii elaborat nu se poate elimina în totalitate cuprul din vinurile roșii. Experimente la nivel industrial au demonstrat că valoarea conținutului său poate fi micșorată până la un nivel de aproximativ 0,3 mg/l.

Aplicarea procedurii elaborat la nivel industrial implică, pe lângă operațiunile preliminare de pregătire a vinului, menționate mai înainte, succesiunea cunoscută de operațiuni tehnologice și de control ce sunt specifice demetalizării vinurilor cu $K_4[Fe(CN)_6]$, cum sunt cântărirea, solubilizarea și administrarea în picătură a $K_4[Fe(CN)_6]$ sub permanentă omogenizare, controlul aplicării corecte a tratamentului prin determinarea conținuturilor în fier rezidual, cupru remanent și HCN total, cleirea mixtă cu gelatină și bentonită, filtrarea după sedimentarea suspensiilor, și controlul operației de filtrare prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianuri insolubile.

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.

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 g/cm³. 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.

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 permanentă un strat relativ constant de vin roșu supus tratamentului, provenit prin cădere liberă din vasul respectiv. O pompă adecvată, dotată cu un circuit igienizat de absorbție și refulare, preia și distribuie vinul roșu 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 vin roșu tratat, din recipient, va parcurge circuitul respectiv de absorbție - refulare.

Controlul aplicării corecte a tratamentului de demetalizare cu $K_4[Fe(CN)_6]$ este asigurat prin determinarea conținuturilor în Fe rezidual și Cu rezidual și HCN total. Aceste operațiuni de verificare și control al tratamentului fac apel la metode analitice în sine cunoscute și ușor de aplicat în orice laborator cu o dotare minimă corespunzătoare.

Cleirea mixtă a vinului roșu tratat cu $K_4[Fe(CN)_6]$ urmărește limpezirea ulterioară a acestuia. Ca agenți de cleire se utilizează gelatina și bentonita. Pregătirea gelatinei și a bentonitei se face conform tehnicilor de solubilizare, gonflare și omogenizare în sine cunoscute de orice operator din domeniu. Dozele optime de cleitori se stabilesc în prealabil prin efectuarea de microteste de laborator. Practica industrială a demonstrat că sunt necesare doze de gelatină de 2 g/hl și doze de bentonită de 100 g/hl.

RO 128929 B1

Repausul necesar sedimentării suspensiilor are ca scop o limpezire cât mai intensă a vinului roșu 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 12...15 zile.	1
Filtrarea de pe sedimentul compact al vinului roșu tratat, cleit și limpezit este asigurată cu plăci filtrante adecvate scopului propus. Se recomandă plăci filtrante având greutate specifică ce este cuprinsă între 950 și 1100 g/m ² , grosime cuprinsă între 3,3 și 3,6 mm, și permeabilitate exprimată în l/min x m ² cuprinsă între 300 și 600. Operațiunea se execută în condițiile în sine cunoscute, verificându-se periodic diferența de presiune semnalată între 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 filtrului.	3
Controlul eficacității operației de filtrare a distilatului după tratamentele de demetalizare și de cleire este asigurat prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianuri insolubile în vinul roșu 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].	5
	7
	9
	11
	13
	15

Revendicări

1. Procedeu de stabilizare a vinurilor roșii față de casele metalice, **caracterizat prin aceea că** este alcătuit dintr-o succesiune de operațiuni ce cuprind sulfitarea vinului până la un nivel de 40...50 mg/l dioxid de sulf liber, prelevarea de probe omogene, în vederea constituirii probei medii de testare, determinarea conținuturilor în fier total, cupru total și acid cianhidric total, stabilirea dozei teoretice de ferocianură de potasiu, pe baza conținuturilor în fier total, fier rezidual stabilit inițial la 4...5 mg/l, și a unui coeficient cunoscut, determinat experimental, efectuarea propriu-zisă a microprobelor de demetalizare, prin tratarea a 6 probe de 50 ml vin cu doze crescânde cu 1 g/hl de ferocianură de potasiu, superioare dozei teoretice, folosind o soluție etalon 0,5% ferocianură de potasiu, cleirea și centrifugarea microprobelor tratate conform metodologiei cunoscute, determinarea concentrațiilor în fier total din mineralizatele cenușilor supernatantelor microprobelor cleite și centrifugate, întocmirea graficului ce redă variația conținutului în fier total al vinului din microprobele supuse demetalizării, în funcție de mărirea dozelor de ferocianură de potasiu, stabilirea pe grafic a zonei „periculoase” în care coexistă ioni de fier și ioni ferocianogeni, stabilirea dozei de tratament cu ferocianură de potasiu în afara zonei „periculoase”, pe baza corelației dintre creșterea conținutului în fier rezidual, pe seama fierului prezent în excesul de ferocianură de potasiu, verificarea corectitudinii stabilirii dozei de ferocianură de potasiu în funcție de conținuturile în fier, cupru și acid cianhidric total determinate din proba de vin tratată, ce se consideră a fi corespunzătoare aplicării lotului de vin destinat tratamentului, cântărirea, solubilizarea și administrarea în picătură, sub permanentă omogenizare, a ferocianurii de potasiu, controlul aplicării corecte a tratamentului, prin determinarea conținuturilor în fier rezidual, cupru remanent și acid cianhidric total, limpezirea prin cleire mixtă cu gelatină în doză de 2 g/hl și bentonită în doză de 100 g/hl, filtrarea după sedimentarea suspensiilor, și controlul operației de filtrare prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianuri solubile.

2. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** permite localizarea zonei „periculoase” în care coexistă ioni de fier și ioni ferocianogeni în jurul unei curbe ce reprezintă variația conținutului în fier total, în mg/l, în funcție de dozele de ferocianură de potasiu administrate, în g/hl, asigură alegerea dozei optime de ferocianură de potasiu în afara zonei „periculoase”, în care excesul de ferocianură de potasiu este semnalat prin creșterea fierului din cenușă odată cu creșterea dozei, și ținând cont de limitele ce admit un conținut în fier rezidual sub 4...5 mg/l, un conținut în cupru remanent sub 1 mg/l, și un conținut în acid cianhidric total ce corespunde unei diferențe de titrare a acestuia cu AgNO_3 N/1000 raportat la volumul de AgNO_3 N/1000, folosit la titrarea acidului cianhidric din proba martor netratată cu ferocianură de potasiu, care trebuie să fie mai mică de 0,5 ml.

3. Procedeu conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** permite demetalizarea eficientă a tuturor vinurilor roșii, indiferent de caracteristicile lor cromatice, adică pentru orice valoare a intensității lor colorante, și pentru orice nuanță a culorii acestora, și garantează lipsa toxicității prin controlul deplin asupra unui eventual conținut în acid cianhidric total peste limitele admise.

