



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2012 00287

(22) Data de depozit: 25.04.2012

(41) Data publicării cererii:
30.10.2013 BOPI nr. 10/2013

(71) Solicitant:
• 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

(54) PROCEDEU DE STABILIZARE A DISTILATELOR
ALCOOLICE ALIMENTARE

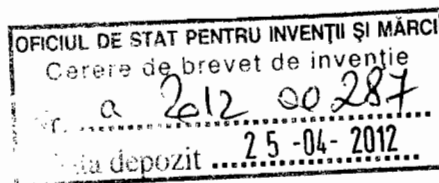
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de stabilizare a unor distilate alcoolice alimentare. Procedeu conform invenției constă din tratarea unor distilate alcoolice având concentrații alcoolice de 25...70%, o valoare pH de 2, 8...4 și 1...50 mg/l fier, minimum 6 mg/l cupru și alte metale grele, cu apă dedurizată la o concentrație alcoolică de 35...45% etanol cu omogenizare, după care se determină conținutul de ioni metalici și se

tratează cu 12...15 g/hl ferocianură de potasiu, în continuare se determină conținutul de fier rezidual, cupru rezidual și ioni ferocianogeni, produsul obținut este limpezit prin cleire mixtă cu 6...8 g/hl gelatină și 30...50 g/hl bentonită, filtrat, după care se verifică absența suspensiilor de ferocianuri insolubile.

Revendicări: 3





DESCRIEREA INVENȚIEI

PROCEDEU DE STABILIZARE A DISTILATELOR ALCOOLICE ALIMENTARE

Invenția se referă la un procedeu de stabilizare chimică a distilatelor alcoolice alimentare provenite din vin, drojdie, tescovină, fructe și alte resurse vegetale potențial alcooligene, care constă în demetalizarea acestora cu ferocianură de potasiu până la un nivel al concentrațiilor în metale grele sub limitele admise de legislațiile în vigoare.

Stadiul actual al cercetărilor pe plan mondial nu evidențiază orientări noi în direcția elaborării unor metode, tehnici sau procedee care să realizeze eficient demetalizarea distilatelor alimentare. Metodele cunoscute de demetalizare, precum decuprarea cu tanin după ajustarea pH-ului cu CaCO_3 și deferizare cu fitină sau cu polifosfați, s-au dovedit a fi ineficiente. Astfel distilatele decuprate prin procedeu cu tanin și carbonat de calciu au depus sărurile de calciu în termenul de garanție al produselor alcoolice realizate. Deferizarea distilatelor cu fitină prezintă, la rândul său, numeroase dezavantaje: nu elimină nici cuprul și nici zincul sau alte metale grele din compoziția acestora; îmbogățește distilatul în calciu fiind sursă de noi tulburări; nu dă întotdeauna rezultate constante și reproductibile. Folosirea polifosfaților prezintă aceleași inconveniente, cu deosebirea că, în timp, are loc hidroliza ce pune în libertate acidul fosforic care este o sursă de instabilizare a distilatelor tratate. Folosirea schimbătorilor de ioni la demetalizarea distilatelor alcoolice alimentare, deși este eficientă și poate fi aplicată în practica industrială, nu este admisă de legislațiile naționale și internaționale.

Ponderea distilatelor alimentare care necesită a fi demetalizate este foarte ridicată deoarece în numeroase cazuri recipientii de depozitare nu sunt izolați corespunzător 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 cantități apreciabile de fier, cupru, plumb, zinc sau alte metale toxice, deseori se impune demetalizarea distilatelor alcoolice alimentare ce vizează obținerea unui grad ridicat de inocuitate concomitent cu realizarea unei stabilități fizico-chimice avansate a produselor alcoolice în cadrul termenelor de garanție.

Dacă în cazul vinurilor literatura de specialitate oferă numeroase soluții în vederea demetalizării acestora, în cazul distilatelor, preocupările cercetătorilor au fost mai puțin extinse deoarece în marile țări producătoare de distilate alcoolice alimentare, instalațiile tehnologice și recipientii de depozitare sunt confecționate din materiale inoxidabile ce asigură obținerea de produse alcoolice cu stabilitate garantată și lipsite de toxicitate cauzată de cationii metalelor grele.

Scopul prezentei invenții îl constituie elaborarea unui procedeu de demetalizare a distilatelor alcoolice alimentare care să permită realizarea unei stabilități fizico-chimice garantate concomitent cu obținerea unui nivel ridicat de inocuitate.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu eficient de demetalizare cu ferocianură de potasiu care permite valorificarea superioară a tuturor distilatelor alcoolice destinate consumului uman ce prezintă un conținut ridicat în metale grele.

Procedeul elaborat, conform invenției, înlătură dezavantajele semnalate mai sus deoarece poate fi aplicat distilatelor alimentare cu conținuturi ridicate în fier, cupru și alte metale grele, indiferent de stările de oxidare ale cationilor acestora, care au concentrații alcoolice cuprinse între 25 % vol. și 70 % vol. și acidități normale variind între 0,1 g și 0,5 g acid acetic/100 ml alcool etilic absolut, fără a necesita corecție de pH.

Procedeu de demetalizare a distilatelor alcoolice alimentare cu ferocianură de potasiu, conform invenției, **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 conținutului în fier, cupru și alte metale grele sub limitele admise de legislație, cuprinde diluarea cu apă dedurizată la 35 – 45 % vol. etanol urmată de omogenizare, determinarea conținuturilor în Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} și HCN, administrare de alaun feriamoniacal în doză de 5 – 8 g/hl sau altă sare de fier în doze de până la 6 mg fier/l numai la distilatele cu conținut ridicat de cupru și deficitare în fier, calculul dozei teoretice de ferocianură de potasiu pe baza valorilor conținuturilor în Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , stabilirea dozei practice de ferocianură de potasiu pe bază de microprobe conform metodologiei cunoscute măbind doza teoretică cu valori variind între ele cu 1 g/hl și dacă este necesar cu valori variind din 0,2 g/hl în 0,2g/hl pentru intervalul ales anterior astfel încât să rezulte conținuturi în fier rezidual și cupru rezidual corespunzătoare și să se constate absența excesului de ferocianură, cântărirea, solubilizarea și administrarea în picătura a ferocianurii de potasiu sub permanentă omogenizare, controlul aplicării corecte a tratamentului prin determinarea conținuturilor în fier rezidual și cupru rezidual și prin verificarea absenței ionilor ferocianogeni și a capacității de floculare a ferocianurilor metalelor grele, limpezirea prin cleire mixtă cu tanin în doze de 6 – 8 g/hl și gelatină în doze de 5 – 7 g/hl cu precizarea că, de regulă, se utilizează în locul taninului bentonita în doze de 30 – 50 g/hl, filtrarea prin cartoane indigene după sedimentarea sustensiilor și controlul operației de filtrare prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianură insolubilă.

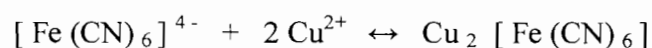
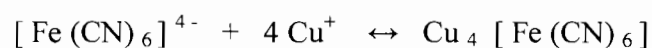
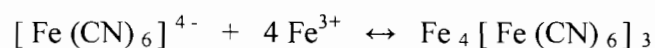
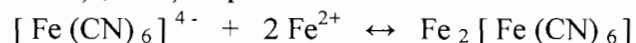
Noul procedeu, conform invenției, prezintă ca element de noutate faptul că poate realiza demetalizarea distilatelor alcoolice alimentare în mod eficient până la valori ale conținuturilor în fier și cupru sub limitele prevăzute de legislațiile internaționale, prin simpla îmbogățire cu săruri de fier, ca urmare a formării ferocianurilor ferice ce acționează ca veritabili schimbători de ioni față de cationii Cu^+ și Cu^{2+} și, probabil, față de alți cationi de metale grele.

Se dau, în continuare, câteva exemple de realizare a invenției:

Exemplul 1. Demetalizarea distilatelor alcoolice alimentare este absolut necesară în situațiile când acestea prezintă o capacitate de croziune ridicată asupra fețelor metalice de contact protejate, adică atunci când posedă aciditate ridicată corepunzătoare unei valori de pH ce variază între 2,8 și 4; acest domeniu de pH permite o floculare rapidă a compușilor formați de ferocianură de potasiu cu cationii existenți în distilate, prin precipitarea mutuală a acestora cu coloizii folosiți în mod curent pentru limpezire, precum taninul, gelatina și bentonita.

Ferocianura de potasiu administrată distilatelor alcoolice alimentare elimină ionii metalici în ordinea descreșterii potențialelor lor electrochimice, adică în ordinea Al, Mn, Zn, F, 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 oxidație sau trepte de valență, reacțiile posibile sunt următoarele:



Albastrul de Prusia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ se poate găsi în amestec cu albastru de Turnbull, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, cu alb de Williamson, $\text{Fe}_2\text{KFe}(\text{CN})_6$, sau cu verde de Berlin, $\text{Fe}(\text{CN})_2$.

2 Fe (CN)_3 , ca urmare a reacțiilor de oxidoreducere ale Fe^{3+} la Fe^{2+} . Complexitatea reacțiilor care au loc între ferocianure de potasiu, $\text{K}_4 [\text{Fe (CN)}_6]$ și ionii metalici cu stări de oxidație 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 spectro-fotometrului cu absorbție atomică sau conform STAS 184/19 – 71 și STAS 184/18 – 70.

Doza practică de ferocianură de potasiu, este superioară dozei teoretice ce se calculează astfel:

$$\text{mg/l Fe}^{3+} \cdot 5,67 = a \text{ mg/l ferocianură necesară eliminării Fe}^{3+}$$

$$\text{mg/l Fe}^{2+} \cdot 7,56 = b \text{ mg/l ferocianură necesară eliminării Fe}^{2+}$$

$$\text{mg/l Cu}^+ \cdot 1,66 = c \text{ mg/l ferocianură necesară eliminării Cu}^+$$

$$\text{mg/l Cu}^{2+} \cdot 3,32 = d \text{ mg/l ferocianură necesară eliminării Cu}^{2+}$$

Se face suma $a + b + c + d = \text{mg/l ferocianură de potasiu}$, care reprezintă doza teoretică pentru eliminarea acestor ioni metalici. Doza practică va fi superioară acestei doze intervenind și ionii de Zn^{2+} , eventual cei de Al, Mn, Sn ș.a.

Aparatura necesară și reactivii utilizați sunt:

- 6 cuve centrifugă 50 ml;
- Centrifugă tip laborator;
- Eprubete;
- Pipete 1 ml, 5 ml, 25 ml;
- Soluție etalon de ferocianură de potasiu 0,5 %, preparată prin cântărire la balanța analitică a vând precizia de 0,0002 gr;
- Soluție saturată de alaun feriamoniacal;
- Soluție de tanin 0,2 % și gelatină 0,2 %;
- Soluție HCl 1 : 1;
- Soluții necesare pentru determinarea Fe^{2+} și Fe^{3+} conform STAS 184/19 – 74; 184/18 – 70 prin metoda care folosește 2,2' dichinolil.

Modul de lucru este următorul:

În 6 eprubete de centrifugă se introduc câte 25 ml distilat analizat privind conținutul în principalele metale adică fier și cupru și a cărui doză teoretică de ferocianură a fost stabilită. Se introduc pe rând în fiecare eprubetă, cantități crescânde de soluție etalon de ferocianură de potasiu 0,5 % din 1 g/hl în 1 g/hl, imediat superioare dozei teoretice.

Astfel, dacă doza teoretică este 10 g/hl se pornește cu stabilirea dozei practice începând de la 11 g/hl. Lucrând pe probe de 35 ml distilat, se întocmește tabelul 1.

Tabelul 1
Alegerea dozei de ferocianură de potasiu

Eprubeta nr.	1	2	3	4	5	6
ml soluție etalon de $\text{K}_4 [\text{Fe (CN)}_6]$ 0,5 % adăugați	0,55	0,6	0,65	0,70	0,75	0,8
g/hl $\text{K}_4 [\text{Fe (CN)}_6]$	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					

Se lasă probele cărora li s-a administrat soluția etalon de $K_4 [Fe(CN)_6]$, în repaos 30 minute, se tratează apoi cu 0,2 ml soluție tanin 0,2 %, 0,2 ml soluție gelatină 0,2 % și 1 – 2 picături bentogel 1 % și se centrifughează 10 minute la 6000 rotații/minut.

Din supernatant, se efectuează controlul excesului de ferocianură, ca și în cazul deferizării vinului: 5 ml distilat centrifugat, 1 ml HCl 1 : 1 și 1 – 2 picături soluție supersaturată de alaunferoamoniacal. În paralel cu această probă se efectuează un martor din 5 ml distilat netratat cu ferocianură, 1 ml HCl 1 : 1 și 1 -2 picături de alaun feriamoniacal.

Apariția unei nuanțe albastre-verzui, indică prezența excesului de ferocianură la eprubeta nr. 4. Doza practică se consideră cea corespunzătoare primei eprubete dinaintea celei care a prezentat excesul de ferocianură, adică eprubeta nr. 3. La această probă se determină în continuare conținutul în fier și cupru. Atunci când concentrația în aceste metale nu este sub nivelul celui impus de ordinul Ministerului Sănătății și al Legii Viei și Vinului, se mai efectuează în continuare microprobe de tratare între dozele de 13 și 14 g/hl, administrând din 0,2 în 0,2 g/hl ferocianură de potasiu și stabilind doza optimă adică exces de ferocianură absent și conținut în Fe și Cu corespunzător.

Flocularea coloizilor de ferocianuri metalice formate se produce cu ușurință în mediu alcoolic, la pH-uri curpinse între 2,8 și 4,3 și are loc chiar înainte de introducerea substanțelor cleitoare spre deosebire de vin unde acesta se realizează mai greu.

Referitor la valorile absolute ale pH-urilor distilatelor, Luca, C. (1964), relevă că acestea 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-metrele etalonate cu soluții standard apoase nu indică valoarea reală a pH-ului soluțiilor în alte medii.

Constatările făcute cu ocazia microprobelor de demetalizare și în urma efectuării analizelor de Fe, Cu, HCN, înainte și după demetalizare au demonstrat că, la valori normale a acidității distilatelor de 0,1 – 0,5 g $CH_3COOH/100$ ml alcool etilic absolut, eliminarea Fe și Cu cu ferocianură de potasiu decurge normal, cu o capacitate foarte bună de floculare, cu o solubilitate neglijabilă a ferocianurilor formate în mediul puternic alcoolic, conținutul în HCN după demetalizare fiind foarte apropiat de cel inițial. În acest sens, s-a constatat că distilatele demetalizate cu ferocianură de potasiu conțin cantități foarte mici de acid cianhidric, cu 0,00004 – 0,00008 % HCN mai mari decât martorii respectivi, deoarece solubilitățile ferocianurilor metalelor grele sunt mult mai slabe în mediu alcoolic concentrat al distilatelor, față de aceleași solubilități menționate în literatura pentru vin, după cum susține Tananaev, citat de Ribéreau-Gazon, J., ș.a., 1961, în conformitate cu valorile din tabelul 2.

Tabelul 2

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 cu $K_4 [Fe(CN)_6]$, foarte apropiat de al martorilor, se explică prin aceea că reacția ionilor metalici cu ferocianură se desfășoară imediat, concentrația ionilor se diminuează până la o valoare suficient de scăzută pentru care valoarea produselor $[Fe^{3+}]_4 \cdot [Fe(CN)_6^{4-}]_3$ sau $[Cu^{2+}]_2 \cdot [Fe(CN)_6^{4-}]$ nu atinge nivelul valorii produselor de solubilitate ale ferocianurilor respective care, conform lucrărilor lui Bonastre, sunt foarte mici, de ordinul 10^{-55} .

Procesul de demetalizare trebuie însoțit de un tratament cu substanțe cleioase, însă cu doze mai mici decât în cazul cleirii necesară limpezirii simple, deoarece capacitatea de floclare a ferocianurilor metalice formate în mediul alcoolic al distilatelor este mare, flocoanele de dimensiuni mari asigurând operativitatea tratamentului de demetalizare și limpezire.

În experimentările efectuate s-au stabilit pe bază de microprobe doze de 6 – 8 g/hl tanin, 5 – 7 g/hl gelatină, 30 – 50 g/hl bentonită.

Tratamentul de demetalizare a distilatelor alcoolice alimentare cu ferocianură de potasiu se execută conform instrucțiunilor tehnologice elaborate de ministerul de resort și aprobate de Ministerul Sănătății pentru deferizarea vinurilor.

Aplicarea corectă a tratamentului de demetalizare cu ferocianură de potasiu se verifică prin determinarea conținutului în fier rezidual și cupru rezidual, a lipsei ionilor ferocianogeni și a capacității de floclare a ferocianurilor metalelor grele.

Pragul de securitate în cazul demetalizării distilatelor cu ferocianură de potasiu poate fi stabilit sub nivelul celui stabilit pentru vinuri, deoarece ionii metalici nu sunt mascați sub formă de complecși care să-i mențină sechestrați. Dacă în cazul vinurilor problema eliminării ionilor metalici este uneori dificil de realizat din cauza mascării acestor ioni, în special a Fe^{3+} , în complecși metalici precum feri-tartrat, feri-malat, feri-fosfat, în cazul distilatelor, sărurile de Fe, Cu, Zn, sunt aproape integral dissociate, ionii metalelor se găsesc din cauza caracterului reducător soluțiilor alcoolice, în special la valența lor inferioară, fapt care permite realizarea demetalizării până la valori minime ale ionilor respective, fără a exista pericolul prezenței unui exces de ferocianură de potasiu. Excesul de ferocianură de potasiu este sensibil depistat prin apariția culorii specifice cu ionul Fe^{3+} introdus în reacția de control. Lipsa acestui exces în probele demetalizate este demonstrată și de valorile foarte apropiate ale conținutului în HCN ale mediilor tratate față de martori, după cum rezultă și din tabelul nr. 3.

Pot să fie demetalizate în acest mod distilate având conținut ridicat în cupru de peste 6 mg/l și orice conținut în fier cuprins între 1 și 50 mg/l, până la un nivel de 1 mg Cu total/l ce reprezintă limita admisă de legislația sanitară în vigoare.

Exemplul 2. Distilatele care necesită o demetalizare mai avansată adică sub 1 mg Cu/l și respectiv sub 1 mg Fe/l și care prezintă înainte de tratament un conținut sub 6 mg Cu/l și un conținut scăzut în fier, vor fi supuse îmbogățirii cu 5 – 10 mg Fe/l, administrat sub formă de alaun feriamoniacal, în doză de 5 – 8 g/100 litri produs alcoolic, în scopul asigurării desfășurării normale a reacțiilor și fenomenelor de floclare a coloizilor, fără a fi necesară demetalizarea în trepte întrucât ionii metalici din distilat nu pot fi complexați și deci nu este necesară deplasarea echilibrului în sensul disocierii combinațiilor. Administrarea fierului în exces sub forma alaunului feric, sare ce se folosește și la limpezirea apelor potabile, nu creează dificultăți, deoarece ionii Fe^{3+} sunt eliminați aproape integral în urma efectuării tratamentului.

De regulă, în practică este necesară reducerea avansată a conținutului de cupru determinat prin reacția foarte sensibilă a ionului de cupru cupros, Cu^+ , cu reactivul Smirnoff, 2,2' dichinoli; eliminarea cuprului din distilat decurge în mod eficace ca urmare a formării ferocianurii ferice ce

acționează ca un schimbător de cationi, ce are capacitatea de a fixa ionii de cupru. În tabelul nr.3 sunt cuprinse date analitice concrete care ilustrează exemplele 1 și 2.

Alte exemple de realizare a invenției prezentate în continuare au avut în vedere studiul influenței asupra mărimii dozei de ferocianură de potasiu utilizată, a următorilor factori: concentrația alcoolică a distilatului, stările de oxidație sau treptele de valență ale cationilor existenți în distilat, echilibrele stabilite între aceste trepte de valență sau stări de oxidație. Rezultatele experimentărilor efectuate în acest sens sunt prezentate în tabelele 4, 5 și 6. Variația concentrației alcoolice a distilatului de la 25 % vol. la 50 % vol. s-a realizat prin adaos de alcool etilic absolut p.a., iar conținutul aconstant în cupru total și respectiv fier total s-a realizat prin adaos de CuSO_4 și respectiv FeCl_3 , aplicându-se imediat tratamentul de demetalizare cu scopul de a nu se modifica treptele de valență ale cationilor față de valorile determinate inițial.

Exemplul 3. Analizând valorile cuprinse în tabelul nr. 4 se constată că, pentru o variație a concentrației alcoolice de la 25 % vol. la 50 % vol., doza de ferocianură variază de la 12 la 15 g/hl, în condițiile în care conținutul în Fe 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 alcoolică doza necesară de ferocianură să fie mai mică, deoarece în mediul mai concentrat în alcool, capacitatea de disociere este mai slabă și ionii metalici eliberați, capabili de a se combina cu ferocianura sunt în cantitate mai mică. Creșterea dozei de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, conform valorilor prezentate în tabelul nr. 4, se explică prin creșterea raportului $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, în cadrul conținutului constant de cupru total de la 3,1/31 la 12,5/22, adică de la 0,1 la 0,57, deoarece ionul Cu^{2+} complexează teoretic 3,32 mg ferocianură de potasiu/mg Cu, față de 1,66 mg ferocianură de potasiu/mg Cu ce poate fi complexată de ionul Cu^+ ; practic, raportul de complexare variază între valorile de mai sus, reacțiile de combinare putându-se desfășura și în sensul formării ferocianurilor duble ale Cu^+ și Cu^{2+} , precum $\text{Cu}_2 \cdot \text{Cu}^{2+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, deci nu numai în sensul formării ferocianurilor simple cum sunt ferocianura cuprică, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ și/sau ferocianura cuproasă $\text{Cu}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Dozele analitice din tabelul nr. 4 demonstrează că în cazul decuprării simple neasociate cu deferizare, eliminarea cuprului nu se poate realiza până la valori minime. De la 24 mg/l Cu total și 0,2 mg/l Fe, în urma tratamentului, distiatele au fost aduse la 0,48 – 2,0 mg/l Cu și 0,1 mg/l Fe.

Exemplul 4. Influența concentrației alcoolice a distilatului asupra mărimii dozei de ferocianură și a capacității de disociere a ionilor metalici în condiții de pH egal, s-a verificat prin administrarea în două soluții sintetice de alcool etilic de 25 % vol. și 50 % vol. acidulate cu acid acetic în concentrație de 0,3 g $\text{CH}_3\text{COOH}/100$ ml alcool etilic absolut, a unor doze egale de 10 mg Fe/l sub formă de FeCl_3 .

Administrând doze veritabile de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ de la 4,5 la 7 g/hl, s-au obținut următoarele rezultate prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

Doza de $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Soluție de 25 % vol. alcool			Soluție de 25 % vol. 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		+	absent		+

La aceeași doză de ferocianură aplicată, fierul rezidual este apropiat pentru cele două soluții de 25 și 50 % vol. alcool, în excesul de ferocianură. Deci, concentrația alcoolică nu influențează sensibil mărimea dozei de ferocianură necesară pentru demetalizare.

Exemplul 5. La același distilat utilizat în experimentările cuprinse în exemplul 3, s-a variat concentrația alcoolică de la 25 % vol. la 50 % vol. cu etanol p.a., procedându-se în același mod, cu precizarea că probele au fost îmbogățite cu aceeași cantitate de fier, respectiv 20 mg Fe^{3+} administrat sub formă de clorură ferică, iar conținutul în cupru a fost adus integral la forma bivalentă prin adaosul a 3 – 4 picături soluție 10 % apă oxigenată. Datele prezentate în tabelul nr. 6 demonstrează că la conținuturi în fier și cupru constante, aflate în stări de oxidație superioare, doza de ferocianură de potasiu administrată nu variază sensibil fiind cuprinsă între 22 și 23 mg/hl, când concentrația alcoolică a distilatului se dublează, de la 25 % vol. la 50 % vol. Așadar, până la 50 % vol. conținut în etanol și în condiții de pH variabil cuprins între $3,5 \pm 1$, demetalizarea distilatelor cu grad avansat de oxidare se poate realiza în condiții optime, până la conținuturi admise de legislațiile în vigoare, respectiv sub 1 mg/l cupru și sub 1 mg/l fier.

Avantajele procedurii, conform înveției, constau în aceea că:

- Asigură o stabilitate perfectă a produselor alcoolice distilate.
- Elimină complet pericolul toxicității cauzat de prezența metalelor grele în produsele alcoolice.
- Nu influențează compoziția distilatelor ci, dimpotrivă, menajează componenții răspunzători de însușirile olfacto-gustative ale acestora permițând crearea condițiilor adecvate evoluției lor favorabile în vederea învechirii.
- Prezintă un grad ridicat de siguranță deoarece poate fi controlat asupra corectitudinii aplicării tratamentului privind excesul de ferocianură, pragul de securitate în ioni metalici reziduali, concentrația în acid cianhidric total față de martor, în orice laborator dotat corespunzător.
- Aplicarea lui la nivel industrial nu necesită eforturi financiare deosebite.

Revendicări

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 conținutului în fier, cupru și alte metale grele sub limitele admise de legislație, cuprinde diluarea cu apă dedurizată la 35 – 45 % vol. etanol urmată de omogenizare, determinarea conținuturilor în Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} și HCN, administrare de alaun feriamoniacal în doză de 5 – 8 g/hl sau altă sare de fier, precum sare Molar, $FeSO_4$, în doze 4 – 6 mg fier total/l 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^+ , Cu^{2+} , stabilirea dozei practice de ferocianură de potasiu pe bază de microprobe conform metodologiei cunoscute care presupune 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 astfel încât să rezulte conținuturi în fier rezidual și cupru rezidual corespunzătoare și să se constate absența excesului de ferocianură, 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 floclurare a ferocianurilor metalelor grele, limpezirea prin cleire mixtă, de regulă, cu gelatină, în doze de 6 – 8 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, filtrarea prin cartoane indigene după sedimentarea suspensiilor,

urmată de controlul operației de filtrare prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianuri insolubile.

2. Procedeu de stabilizare a distilatelor alcoolice alimentare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, poate fi aplicat distilatelor alcoolice alimentare cu conținuturi ridicate în fier, cupru și alte metale toxice, indiferent de stările de oxidație ale cationilor acestora, care au concentrații alcoolice cuprinse între 25 și 70 % și acidități normale variind între 0,1 și 0,5 g acid acetic/100 ml alcool etilic absolut, fără a necesita corecție de pH.

3. Procedeu de stabilizare a distilatelor alcoolice alimentare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, realizează demetalizarea în mod eficient până la valori ale conținuturilor în fier și cupru sub limitele prevăzute de legislațiile internaționale prin simpla îmbogățire a distilatelor cu săruri de fier, ca urmare a formării ferocianurilor ferice ce acționează ca veritabili schimbători de ioni pentru cationii Cu^{2+} și Cu^+ .

Referințe bibliografice

- Ribéreau – Gayon, J., ș.a. – Traité d'oenologie, tome II, Paris, 1961.
Luca, C. – pH-ul și aplicațiile lui, Ed. Tehnică, București, 1964.

Tabelul 3

Produsul analizat	Etanol % vol., 20 °C	Aciditate, g CH ₃ COOH/ 100 ml a.a.	pH	Caracteristici fizico-chimice înainte de demetalizare:				Doză de ferocianură de potasiu, g/hl	Caracteristici fizico-chimice după demetalizare:		
				Cu, mg/l	Fe, mg/l		HCN, %		Cu, mg/l	Fe, mg/l	HCN, %
					Dobândit	Adăugat					
Rachiu drojdie	30,32	0,438	3,5	18,8	0,2	-	0,0006	7	1,4	0,2	0,0006
Tuică prune	52,45	0,105	4,3	18,8	0,2	10	-	15	0,3	0,15	0,0062
Spumă drojdie	35,9	0,301	2,8	3,2	0,1	6	0,0006	4,6	0,2	0,2	0,00064
Distilat de vin - Constanța	69,1	0,12	3,4	8,1	4,2	-	0,0003	5,4	0,3	0,1	0,0003
Rachiu fructe	34,25	0,18	4,3	9,1	2	-	0,0002	4,6	0,4	0,6	0,00028
Rachiu caise	34,04	0,307	3	4,3	0,4	-	0,0003	1,25	0,15	0,2	0,0003
Distilat de vin - Olt	66,72			6,8	2	-	0,001	4	0,2	0,1	0,0012
Distilat de vin - Bihor	54,8			4,2	0,1	10	0,00033	9	0,05	0,08	0,00033
Distilat de vin - Prahova	32,4			2,9	0,1	10	0,00046	9	0,06	absent	0,00046
Distilat de vin - Prahova	43,2			72	1,2	-	0,0004	35	1,4	absent	0,00044
Distilat de vin - Prahova				41,6	0,1	-	0,00014	20	0,1	absent	0,00015

Tabelul 4

Nr. probei	Etanol % vol., 20 °C	Aciditate, g CH ₃ COOH/ 100 ml a.a.	pH	Caracteristici fizico-chimice înainte de demetalizare:				HCN, %	Doză de ferocianură de potasiu, 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	

Tabelul 6

Nr. probei	Etanol % vol., 20 °C	Aciditate, g CH ₃ COOH/ 100 ml a.a.	pH	Caracteristici fizico-chimice înainte de demetalizare:				Doză de ferocianură de potasiu, g/hl	Caracteristici fizico-chimice după demetalizare:			
				Fier total:		Cupru total:			HCN, %	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	23	0,1	0,02	0,00055	
2.	32	0,295	2,8	20	0,19	-	34	22,5	0,5	0,02	0,00055	
3.	35	0,258	2,82	20	0,18	-	34	22	0,8	0,2	0,00048	
4.	40	0,213	2,9	20	0,17	-	34	22,5	0,6	0,1	0,00057	
5.	45	0,177	3	20	0,16	-	34	22,5	0,52	0,02	0,00048	
6.	50	0,149	3,04	20	0,15	-	34	22,5	0,45	0,02	0,00046	

La aceeași doză de ferocianură aplicată, fierul rezidual este apropiat pentru cele două soluții de 25 și 50 % vol. alcool, în excesul de ferocianură. Deci, concentrația alcoolică nu influențează sensibil mărimea dozei de ferocianură necesară pentru demetalizare.

Exemplul 5. La același distilat utilizat în experimentările cuprinse în exemplul 3, s-a variat concentrația alcoolică de la 25 % vol. la 50 % vol. cu etanol p.a., procedându-se în același mod, cu precizarea că probele au fost îmbogățite cu aceeași cantitate de fier, respectiv 20 mg Fe^{3+} administrat sub formă de clorură ferică, iar conținutul în cupru a fost adus integral la forma bivalentă prin adaosul a 3 – 4 picături soluție 10 % apă oxigenată. Datele prezentate în tabelul nr. 6 demonstrează că la conținuturi în fier și cupru constante, aflate în stări de oxidație superioare, doza de ferocianură de potasiu administrată nu variază sensibil fiind cuprinsă între 22 și 23 mg/hl, când concentrația alcoolică a distilatului se dublează, de la 25 % vol. la 50 % vol. Așadar, până la 50 % vol. conținut în etanol și în condiții de pH variabil cuprins între $3,5 \pm 1$, demetalizarea distilatelor cu grad avansat de oxidare se poate realiza în condiții optime, până la conținuturi admise de legislațiile în vigoare, respectiv sub 1 mg/l cupru și sub 1 mg/l fier.

Avantajele procedurii, conform invecției, constau în aceea că:

- Asigură o stabilitate perfectă a produselor alcoolice distilate.
- Elimină complet pericolul toxicității cauzat de prezența metalelor grele în produsele alcoolice.
- Nu influențează compoziția distilatelor ci, dimpotrivă, menajează componenții răspunzători de însușirile olfacto-gustative ale acestora permițând crearea condițiilor adecvate evoluției lor favorabile în vederea învechirii.
- Prezintă un grad ridicat de siguranță deoarece poate fi controlat asupra corectitudinii aplicării tratamentului privind excesul de ferocianură, pragul de securitate în ioni metalici reziduali, concentrația în acid cianhidric total față de martor, în orice laborator dotat corespunzător.
- Aplicarea lui la nivel industrial nu necesită eforturi financiare deosebite.

Revendicări

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 conținutului în fier, cupru și alte metale grele sub limitele admise de legislație, cuprinde diluarea cu apă dedurizată la 35 – 45 % vol. etanol urmată de omogenizare, determinarea conținuturilor în Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} și HCN, administrare de alaun feriamoniacal în doză de 5 – 8 g/hl sau altă sare de fier, precum sare Molar, FeSO_4 , în doze 4 – 6 mg fier total/l 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^+ , Cu^{2+} , stabilirea dozei practice de ferocianură de potasiu pe bază de microprobe conform metodologiei cunoscute care presupune 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 astfel încât să rezulte conținuturi în fier rezidual și cupru rezidual corespunzătoare și să se constate absența excesului de ferocianură, 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 floculare a ferocianurilor metalelor grele, limpezirea prin cleire mixtă, de regulă, cu gelatină, în doze de 6 – 8 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, filtrarea prin cartoane indigene după sedimentarea suspensiilor,

urmată de controlul operației de filtrare prin verificarea absenței suspensiilor de ferocianuri insolubile.

2. Procedeu de stabilizare a distilatelor alcoolice alimentare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, poate fi aplicat distilatelor alcoolice alimentare cu conținuturi ridicate în fier, cupru și alte metale toxice, indiferent de stările de oxidație ale cationilor acestora, care au concentrații alcoolice cuprinse între 25 și 70 % și acidități normale variind între 0,1 și 0,5 g acid acetic/100 ml alcool etilic absolut, fără a necesita corecție de pH.

3. Procedeu de stabilizare a distilatelor alcoolice alimentare conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, realizează demetalizarea în mod eficient până la valori ale conținuturilor în fier și cupru sub limitele prevăzute de legislațiile internaționale prin simpla îmbogățire a distilatelor cu săruri de fier, ca urmare a formării ferocianurilor ferice ce acționează ca veritabili schimbători de ioni pentru cationii Cu^{2+} și Cu^+ .

Referințe bibliografice

Ribéreau – Gayon, J., ș.a. – Traité d'oenologie, tome II, Paris, 1961.

Luca, C. – pH-ul și aplicațiile lui, Ed. Tehnică, București, 1964.