



355731

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN AGENTE ADSORBENTE A BASE DE MONTMORILONITA ACTIVADA MEDIANTE ACIDOS", a favor de la firma suiza AKTIENGESELLSCHAFT FUR BRAUEREIINDUSTRIE, domiciliada en "Gellertstrasse nº 24".- BASILEA - SUIZA.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Es sabido que las bebidas, sobre todo las bebidas fermentadas, tales como el vino y la cerveza, pueden contener precipitaciones de sustancias protéicas después de haber sido embotelladas y conservadas durante algún tiempo. Para evitar ésto, es costumbre desde hace bastante tiempo someter tales bebidas a un tratamiento con agentes de adsorción. Se consigue con ello que las sustancias albuminoideas, que más tarde originarian la precipitación, sean extraídas de la bebida.

Como agentes de adsorción para este fin, se han propuesto silicatos con estructura reticular hinchable. Mayor impor



= 2 =

tancia práctica han alcanzado los minerales del grupo de la montmorina, sobre todo las arcillas de montmorilonita, beidellita y nontronita (conocidos como bentonitas), así como las arcillas de hectorita.

5. En el caso de las bentonitas se presentan en la naturaleza dos modificaciones, las denominadas bentonita sódica y bentonita cálcica. Ambas modificaciones son empleadas para el tratamiento de bebidas. La mayor actividad la desarrolla, de las dos modificaciones, la bentonita sódica. Esta, no obstante, adolece del inconveniente de que, por lo pronto, ya no resulta nada de sencillo el incorporarla a la bebida a tratar, ya que, debido a su fuerte hinchazón, forma inmediatamente grumos. Pero incluso si por medio de un método de trabajo apropiado se consiguen dominar estas dificultades, permanece todavía el inconveniente inherente a la bentonita sódica de que mediante hinchamiento se distribuye de manera extraordinariamente fina en la bebida a tratar, no pudiendo volver a ser extraída mediante filtración. Por el contrario, es necesario intercalar un periodo de sedimentación de varios días, durante los cuales la bentonita sódica, cargada de albúmina, se separa por sí misma de la bebida, por sedimentación. Resta entonces, no obstante, siempre un volumen de sedimento bastante apreciable, del que prácticamente no puede ser recuperada la bebida.
- 10.
- 15.
- 20.
25. Los inconvenientes descritos no son tan manifies-



- tos en la bentonita cálcica. Este material no se hincha tan fuertemente como la bentonita sódica. Por ello puede, en determinadas circunstancias, ser incluso extraído nuevamente por filtración de la bebida, echando mano de medios auxiliares para la filtración, tal como, por ejemplo, tierra de infusorios. En el procedimiento de sedimentación, la separación natural tiene lugar más rápidamente, por sedimentación. El lodo de bentonita cálcica, que origina pérdidas de la bebida, es más compacto. En cambio es el material en total como tal bastante menos eficaz. Otro inconveniente que se viene a sumar en la bentonita sódica y la cálcica, estriba en que ambos materiales pueden contener impurezas accesorias de otras sustancias minerales, cuyo efecto sobre la calidad de la bebida a tratar puede, en determinadas circunstancias, ser bastante negativo.

- La más apropiada para el tratamiento de bebidas, sería la modificación obtenida mediante un tratamiento con ácidos, a partir de minerales de montmorina. Tales productos se conocen por lo general bajo el nombre de tierras decolorantes o tierra de batán, que se obtienen hinchando previamente con agua la arcilla bruta, para después disgregarla mediante cocción con un ácido mineral. Seguidamente se extrae el ácido disgregador, y la arcilla disgregada se lava cuidadosamente con agua. Siguen a continuación el secado y la trituración.

Tales tierras decolorantes son baratas. No se hin-



chan al ser suspendidas en agua, por consiguiente pueden volverse a extraer fácilmente de una bebida, mediante filtración. Estas tierras decolorantes activadas mediante ácidos pueden incluso ser utilizadas como medios auxiliares

5. para la filtración, tal como ocurre, por ejemplo, con la tierra de infusorios o con los polvos de celulosa.

En la patente alemana nº 682.788 ha sido descrita ya la utilización de bentonitas activadas ácidamente

(tierras decolorantes). Ahora bien, ello no ha llegado a

10. introducirse en la práctica, debido a que la actividad de

las tierras decolorantes activadas ácidamente, que no se hinchan, resulta demasiado escasa para la absorción de la albúmina. La patente alemana nº 874.742 llama la atención

15. sobre la relación existente entre la actividad adsorbente para el tratamiento de bebidas, y la capacidad de hinchamiento de la bentonita, y recomienda para ello que las

bentonitas no hinchables, o poco hinchables, sean convertidas en hinchables, o poco hinchables, sean convertidas en hinchables mediante un tratamiento con sales alcalinas.

20. Ahora bien, las tierras decolorantes activadas ácidamente pueden ser empleadas para el tratamiento de bebidas y, en

especial, de la cerveza, si conforme a la patente austriaca nº 249.611, se mezclan con gel de sílice finamente molido. El presente invento se ha propuesto obtener un agente

25. clarificador para bebidas a base de minerales del gru-



= 5 =

po de la montmorina, activados mediante ácidos. Ante la natural sorpresa se ha descubierto que los minerales del grupo de la montmorina tratados con ácidos, por ejemplo, tierras decolorantes obtenidas a base de bentonita cálcica,

5. ca, si bien se hallan libres de sustancias solubles en agua, ceden en cambio bajo el ataque de pH débilmente ácido, tal como lo poseen el vino y la cerveza, cantidades considerables de hierro y de aluminio a la bebida en cuestión. Ello posiblemente es el motivo, entre otros más, de que las
10. tierras decolorantes activadas ácidamente no se hayan podido implantar para la estabilización de la albúmina del vino y de la cerveza.

- En el caso de la cerveza, por ejemplo, se pueden encontrar en todos los manuales datos sobre la influencia
15. perjudicial que ejerce el hierro sobre la calidad de la cerveza. Fomenta procesos de oxidación, que repercuten de manera negativa, tanto en la estabilidad coloidal, como también en la conservación del sabor. Es sabido asimismo que las sales del aluminio actúan como precipitantes de las al-
20. búminas, y ello en forma más pronunciada que con otras sales, debido al carácter trivalente del aluminio.

- Así, por ejemplo, de una tierra decolorante buena únicamente entran en solución 0,1 a 0,2 % si se suspende una muestra de ella en agua destilada. Es de apreciar
25. asimismo que prácticamente no se disuelve ningún hierro,



ni tampoco ningún aluminio. Ahora bien, si se remueve la misma tierra decolorante en una solución tampón que presenta el pH de la cerveza, o sea, aproximadamente 4,5 entonces se comprueba que ya solamente de hierro (Fe) puede

5. llegar a disolverse hasta 0,2 %.

Aplicando esto al tratamiento práctico de la cerveza con una tierra decolorante así, viene a significar esta comprobación que, por ejemplo, al emplear 100 g de tierra decolorante por hectólitro de cerveza, el contenido de hierro de la cerveza se eleva posiblemente en hasta 2 mg por litro. Ahora bien, como límite tolerable para el contenido de hierro de la cerveza, se consideran unos 0,4 a 0,5 mg por litro.

10.

La situación es análoga en el tratamiento del vino. Tampoco aquí se desea que entre hierro adicional en la bebida.

15.

En el caso del aluminio la situación es similar. Mientras que en productos de tierras decolorantes de alta calidad se comprueba que prácticamente no ceden ningún aluminio al agua, resulta que soluciones débilmente ácidas, tales como, por ejemplo, el vino o la cerveza, pueden atraer por solución cantidades considerables de aluminio de la tierra decolorante. Así, por ejemplo, se comprueba en el ensayo de laboratorio con solución tampón, o bien con ácido málico al 0,5 %, que en su pH se encuentran en la gama del

20.

25.



= 7 =

vino y de la cerveza, que pueden entrar en solución hasta 0,3 % de aluminio.

- Se ha comprobado que la cesión de hierro y de aluminio de la montmorilonita activada ácidamente (tierras decolorantes) a líquidos débilmente ácidos puede ser reducida considerablemente si dicho producto, una vez realizada la disgregación ácida y después de extraído el ácido disgregador, se somete, antes del lavado ulterior con agua, a un lavado con ácidos diluidos, preferentemente ácidos minerales diluidos. En este método de trabajo, y según la clase de las sustancias brutas, se puede conseguir que la cantidad de hierro o de aluminio cedida a líquidos débilmente ácidos quede reducida hasta la cuarta parte, o sea reducción muy considerable.
- Otro camino para reducir la cesión de hierro y aluminio a líquidos débilmente ácidos, estriba en que la tierra decolorante disgregada mediante ácidos, se somete a un tratamiento con soluciones de productos químicos que, o bien bloquean el hierro y aluminio en la arcilla, haciéndolo así insoluble para líquidos débilmente ácidos, o bien que disuelven más o menos el hierro y aluminio en la arcilla disgregada, solubles todavía para líquidos débilmente ácidos, durante dicho proceso de disgregación, con lo que los convierten en aptos para su extracción de la arcilla en el lavado final.
- Para este tratamiento demuestran ser apropiadas so-



luciones acuosas o ácidas de fosfatos polímeros o ácidos polifosfóricos. Asimismo pueden tomarse en consideración soluciones de ácido oxálico o de sus sales, soluciones acuosas de ácido cítrico hidrofluosilícico o de sus sales y, finalmente, también soluciones diluidas de silicato sódico (vidrio soluble). El principio por el que los productos químicos empleados trabajan en particular, es algo que todavía no ha sido esclarecido de manera inequívoca.

Los resultados mejores se consiguen combinando entre sí varias de las medidas anteriores. Convenientemente se trabaja de la manera siguiente: El producto disgregado de la montmorilonita recibe, eventualmente al final de la disgregación, la adición, por ejemplo, de ácidos hidrofluosilícico. Después es bombeado a una prensa filtradora. Después de la evacuación del exceso de ácido mineral diluido. A continuación, y todavía en la prensa filtradora, se lava con una solución acuosa de uno o varios de los productos químicos indicados. Finalmente se lava con agua exenta de sustancias hidrosolubles.

La montmorilonita activada ácidamente que, de alguna de las maneras antes indicadas, ha sido reducida en cuanto a su cesión de hierro y aluminio a líquidos débilmente ácidos, no presenta ya los inconvenientes más arriba descritos en el tratamiento de bebidas.

Ante la natural sorpresa se ha comprobado entonces



= 9 =

- además, que los minerales arcillosos del grupo de la montmorina, disgregados con ácidos, y si el hierro y aluminio todavía existentes se bloquean en la forma citada, poseen también una acción estabilizante de la albúmina, mejorada
5. frente a productos equivalentes, en los que no se ha eliminado el hierro y el aluminio. Este efecto es tan bueno que, en el caso de la cerveza, pueden competir, por ejemplo, con preparados a base de gel de sílice, y tampoco son inferiores respecto a la bentonita sódica, mientras que, en cambio,
10. conservan las ventajas descritas al principio, a saber, su mejor técnico, inherente a la falta de hinchazón.

- Los productos de tierras decolorantes obtenidos de la manera indicada pueden, después del lavado usual con agua, o bien ser tan sólo exprimidos fuertemente, o ser secados total o parcialmente, y molidos a continuación. El
15. producto pulverulento se incorpora a una pequeña cantidad de agua, o de la bebida, agitándola, para ser empleado en la clarificación de la bebida correspondiente, agregándose dicha suspensión a la bebida a tratar.
- 20.

- Ahora bien, se puede prescindir también de la molturación y poner el material seco total o parcialmente en el mercado en forma granulada. Esto, en determinadas circunstancias, tiene la ventaja de que al ser pesado el agente de adsorción en la fábrica de cerveza o en la bodega,
- 25.



= 10 =

no se produce un desarrollo de polvo grande. Se puede entonces preparar una pasta con el material granulado y un poco de líquido, y trituirarlo finísimamente con ayuda de un dispositivo dispersador muy revolucionado. Esta forma de

5. trituración proporciona suspensiones especialmente finas, cuya actividad adsorptiva es más alta que la de un producto comparativo, que fuera secado y molido en seco con los molinos usuales. La posibilidad de poder, a partir de material de tierra decolorante seco y granulado, preparar suspensiones

10. finísimas mediante molturación en húmedo con ayuda de un dispositivo dispersador, es tanto mejor cuanto más se haya cuidadosamente secado el producto previamente, ya que mediante un secado lento a temperatura baja (de hasta 150°C.), se producen granitos sustancialmente más blandos, que cuando

15. el secado es llevado a cabo muy rápidamente y a temperaturas muy altas.

El agente adsorbente según el invento puede combinarse con otros agentes adsorbentes o procedimientos de estabilización. Su aplicación puede tener lugar al final del

20. proceso de producción, antes de la filtración y del embotellado, o bien (según las necesidades), en etapas intermedias del proceso de fabricación.



= 11 =

EJEMPLO 1

Preparación de un tierra decolorante activada ácidamente, que tan solo cede poco hierro y aluminio a líquidos débilmente ácidos.

5. 2.800 g de bentonita cálcica de los yacimientos de Mossburg en Baviera se trituran y se hinchan previamente durante la noche con 10 litros de agua. Seguidamente se agregan 2,8 l. de ácido clorhídrico concentrado (al 36%). Se hierve durante 6 horas. De esta preparación se extraen
10. partes que contienen en cada caso 80 g de sustancia arcillosa seca.

- Parte A. Se vierte en un dispositivo de filtración en vacío. El ácido disgregante es extraído por absorción. A continuación, y para el lavado, se aspiran a través de la torta de filtración 1,500 ml de agua de la cañería.
- 15.

- Parte B. Se vierte en un dispositivo de filtración en vacío. Después de evacuado el ácido disgregante se lava la torta de filtración con una solución de 10 ml de ácido clorhídrico concentrado en 300 ml de agua de la cañería. Seguidamente se aspiran, para el lavado, 1.200 ml de agua de la cañería a través de la torta de filtración.
- 20.

- Parte C. Se vierte en un dispositivo de filtración en vacío. A continuación se aspiran a través de la torta de filtración una solución de 10 ml de ácido clor-
- 25.



= 12 =

hídrico concentrado y de 3,2 g de metafosfato sódico en 300 ml de agua de la cañería. Sigue a ello un lavado definitivo con 1,200 ml de agua de la cañería.

- Parte D. Después de la evacuación del ácido disgregante, se lava la torta de filtración con una solución de 10 ml de ácido clorhídrico concentrado en 300 ml de agua de la cañería. A continuación se aspira a través de la torta de filtración una solución de 3,2 g de metafosfato sódico en 300 ml de agua de la cañería. Sigue a ello un lavado definitivo con 900 ml de agua de la cañería.

Las cuatro tortas de filtración A - D se secan a 120°C. y seguidamente se trituran.

- 40 g de las tierras decolorantes secas se suspenden en 200 ml de una solución tampón de citrato-ácido clorhídrico según Sørensen, con un valor de pH de 4,0 y se determinan las cantidades de hierro y aluminio que se han disuelto. A este particular se obtienen, acon relación a 100 g de sustancia de tierra decolorante, las siguientes cantidades de hierro y aluminio solubles (mg):

		<u>Hierro</u>	<u>Aluminio</u>
20.	Muestra A	263	175
	" B	86	78
	" C	60	65
25.	" D	35	vestigios



= 13 =

EJEMPLO 2

Preparación de una tierra decolorante activada ácidamente, que cede tan solo poco hierro y aluminio a líquidos débilmente ácidos.

5. 280 g de bentonita cálcica procedente de los yacimientos de Mossburg en Baviera, se trituran y durante la noche se hinchan previamente con 1 litro de agua. Después se agregan 280 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se hierve durante 6 horas. Seguidamente se divide la preparación en
10. dos partes iguales.
- A) La parte A se vierte en un dispositivo de filtración en vacío, el ácido disgregante se extrae por absorción y después se lava en el mismo dispositivo con un total de 2 litros de agua de la cañería.
15. B) La otra mitad se vierte en el dispositivo de filtración en vacío, y el ácido disgregante se extrae por absorción. Entonces se aspira a través de la torta de filtración una solución de 2 g de metafosfato sódico + 10 ml de ácido clorhídrico concentrado en 200 ml de
20. agua. A continuación se lava con 1.800 ml de agua de la cañería.

Las dos tortas de filtración se secan durante la noche a 150°C, y después se muelen. Rendimiento: aproximado, sendos 100 g. Con relación a este rendimiento, el meta-



fosfato sódico empleado en la preparación B) ascendió a...
alrededor de 2 % de la sustancia seca de la arcilla tra-
tada.

Determinación del hierro y del aluminio solubles.

5. 1,5 g de los productos secos y molidos se suspenden
en ml de una solución tampón de fosfato de ácido cítrico -
pH = 4,5 - según McIlvaine, y se dejan reposar un día, remo-
viendo de vez en cuando. En seguida se centrifuga y se de-
termina por colorimetría el hierro que ha entrado en solución.

10. Resultado.

A) Ensayo en blanco, sin tratamiento con fosfato:

2,0 mg de Fe por g de sustancia seca = 0,2 %.

B) Ensayo con tratamiento con fosfato: 0,8 mg de Fe por
g de sustancia seca = 0,08 %.

15. De manera análoga se suspenden durante un día 15 g
de los dos productos del ensayo en 150 ml de una solución de
ácido málico al 0,5 %. Seguidamente se determina el hierro y
el aluminio que se han disuelto en este sustrato.

Resultado.

20. A) Ensayo en blanco, sin tratamiento con fosfato: Fe =
0,56 por g de sustancia seca; Al = 2,3 mg por g de sustancia
seca.

B) Ensayo con tratamiento con fosfato: Fe = 0,17 mg por
g de sustancia seca; Al = 1,2 mg por g de sustancia seca.



EJEMPLO 3º

Tratamiento ulterior de montmorilonita disgregada ácidamente, con soluciones acuosas de diversos productos químicos.

- Se disponen una serie de preparaciones de la
5. manera siguiente:
- 200 g de bentonita cálcica procedente de los yacimientos de Mossberg en Baviera y en estado seco y molidos finísimamente, se hinchan previamente durante la noche en 1 litro de agua. Seguidamente se agregan 200
10. ml de ácido clorhídrico concentrado y se hierve durante 6 horas. Entonces se vierten las preparaciones en el dispositivo de filtración en vacío, limpiándose en éste del ácido disgregante, para lo cual se lavan con 1.000 ml de agua destilada. Sigue a esto un tratamiento ulterior en el dispositi
15. vo de filtración en vacío con las soluciones de los productos químicos que después se indicarán, para lo cual dichos productos químicos se disuelven en 500 ml de agua destilada, y estas soluciones se aspiran a través de las tortas de filtración en el transcurso de 2 horas, aproximadamente. El
20. líquido que con ello sale del dispositivo de filtración en vacío se recoge, al igual que se hace con el agua destilada empleada para el lavado definitivo ulterior, del que para cada torta de filtración se utiliza 1 litro. Entonces el líquido de tratamiento ulterior, incluida el agua



= 16 =

de lavado, es sometido a una incineración húmeda, determinándose después el hierro y el aluminio que han entrado en solución. Los valores se encuentran en la tabla I e indican el hierro o aluminio disueltos, en mg por 100 g de arcilla bruta.

5. Las tortas de filtración se secan finalmente y se muelen finamente. A continuación se suspende una cantidad de ellas correspondiente a 100 g de la arcilla de partida, en 500 ml de una solución tampón de fosfato de ácido cítrico de un valor de pH de 4,0 y se deja reposar durante 24 horas, removiendo de vez en cuando. Seguidamente se determina cuantitativamente el hierro y el aluminio que han entrado en solución. Los valores, referidos a 100 g de arcilla bruta, se encuentran en la tabla II.

10. La tabla I indica, por consiguiente, las cantidades de hierro y aluminio que adicionalmente han sido convertidas en extraíbles por lavado con ayuda del tratamiento ulterior con los productos químicos. La Tabla II contiene las cantidades todavía existentes en la tierra decolorante, de hierro y aluminio solubles en líquidos débilmente ácidos.

15. Para el tratamiento ulterior fueron empleados los siguientes productos químicos, disueltos de 500 ml de H₂O

1. Ensayo en blanco, sin productos químicos
2. 10 g de ácido metafosfórico

20. 25.



= 17 =

3. 10 g de ácido oxálico
4. 10 g de ácido cítrico
5. 10 ml de ácido hidroflosilícico
6. 10 ml de ácido clorhídrico concentrado
5. 7. 10 g de metafosfato sódico
8. 10 g de oxalato sódico
9. 10 g de citrato sódico
10. 10 g de silicofluoruro sódico
11. 20 ml de silicato sódico, d = 1,20

10. Tabla I (correspondiente al Ejemplo 3^a)

Cantidades de Al y de Fe (mg por 100 g de arcilla bruta) convertidas en extraíbles por lavado por el tratamiento con los productos químicos.

		<u>mg de Al</u>	<u>mg de Fe</u>
15.	1. Ensayo en blanco, sin productos químicos	0	0
	2. 10 g de ácido metafosfórico	100,40	104,10
	3. 10 g de ácido oxálico	97,3	104,10
	4. 10 g de ácido cítrico	0	72,50
	5. 10 ml de ácido hidroflosilícico	133,8	41,5
20.	6. 10 ml de ácido clorhídrico concentrado	58,2	73,70
	7. 10 g de metafosfato sódico	88,6	84,9
	8. 10 g de oxalato sódico	80,5	124,5
	9. 10 g de citrato sódico	60,10	76,8
	10. 10 g de silicofluoruro sódico	129,10	62,6
25.	11. 20 ml de silicato sódico, d = 1,20	11,8	21,10



Tabla II (correspondiente al Ejemplo 3º)

Contenido de Fe y Al solubles en ácidos débilmente ácidos (solución tampón de ácido cítrico-fosfato, pH = 4,0), en las tierras decolorantes disgregadas, respecto a 100 g de arcilla bruta de partida.

	<u>mg de Al</u>	<u>mg de Fe</u>
1. Ensayo en blanco sin productos químicos	54,0	103
2. 10 g de ácido metafosfórico	10,8	26,8
3. 10 g de ácido oxálico	37,8	35,7
10. 4. 10 g de ácido cítrico	70,2	44,7
5. 10 ml de ácido hidrofusosilícico	54,0	122,8
6. 10 ml de ácido clorhídrico concentrado	43,2	53,6
7. 10 g de metafosfato sódico	3,2	27,9
8. 10 g de oxalato sódico	4,2	26,8
15. 9. 10 g de citrato sódico	18,4	32,4
10. 10. 10 g de silicofluoruro sódico	16,2	66,0
11. 10 ml de silicato sódico, d = 1,20	23,6	65,9

EJEMPLO 4

20. Combinación de dos posibilidades de tratamiento ulterior.

Se disponen 4 preparaciones, cada una de ellas con 200 g de bentonita cálcica seca y finamente molida y litro de agua, dejándose hinchar previamente durante la noche. Seguidamente se



= 19 =

agregan a cada preparación 200 ml de ácido clorhídrico concentrado. Se hierve durante 6 horas.

Preparación 1 Ensayo de control

5. Después de hervir, se extrae el ácido disgregante en el dispositivo de filtración en vacío, y se lava ulteriormente con 2 litros de agua destilada.

Preparación 2 Media hora antes de terminar el hervor ácido, se agregan 10 ml de ácido hidrofúosilícico, después de los cual se absorbe y se lava como en 1.

10. Preparación 3 Después de hervir, se absorbe el ácido disgregante en el dispositivo de filtración en vacío, procediéndose al lavado en dicho dispositivo con una solución de 25 ml de ácido clorhídrico en 500 ml de agua destilada. Después se absorbe a través una solución de 10 g de metafosfato sódico en 500 ml de agua destilada, para finalmente terminarse de lavar con 1000 ml de agua destilada.

15. Preparación 4 Media hora antes del final de la disgregación se agregan 10 ml de ácido hidrofúosilícico. El lavado en el dispositivo de filtración en vacío se lleva a cabo como en 3.

20. Las tortas de filtración se can y se Mmuelen, suspendiéndose después la mitad (lo que corresponde a 100 g de la arcilla bruta de partida) durante 24 horas en 500 ml de
- 25.



de una suspensión tampón de ácido cítrico-fosfato, pH = 4,0. En esta solución tampón se determina el hierro y aluminio cedidos por la tierra decolorante. Los valores, referidos nuevamente a 100 g de la arcilla de partida, fueron los siguientes:

	<u>mg de Al</u>	<u>mg de Fe</u>
5. Preparación 1	140,3	138,5
Preparación 2	102,5	140,0
Preparación 3	33,5	31,3
10. Preparación 4	17,0	26,8

EJEMPLO 5

Combinación de varias posibilidades de tratamiento ulterior

3 preparaciones, cada una de ellas con 200 g de bentonita cálcica seca y finamente molida, procedentes de los yacimientos de Mossburg, se dejan hinchar previamente durante la noche en 1 litro de agua, y después se hierve cada preparación durante 6 horas con 200 ml de ácido clorhídrico concentrado. A continuación se tratan las tres preparaciones de la manera siguiente:

20. Preparación 1: La disgregación ácida se vierte en un dispositivo de filtración en vacío, y el ácido disgregante se extrae por absorción. Se lava después la torta de filtración con



= 21 =

5. 500 ml de H_2O + 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. Seguidamente se lava con una solución de 10 g de metafosfato sódico en 500 ml de agua destilada. Finalmente se lava con 1000 ml de H_2O destilada para extraer las sustancias solubles.
10. Preparación 2: Después de extraído por absorción el ácido disgregante en el dispositivo de filtración en vacío, se lava en 500 ml de H_2O + 25 ml de ácido clorhídrico. A continuación se aspira a través de la torta de filtración una solución de 25 ml de silicato sódico de $d = 1,20$ en 500 ml. Finalmente se lava de nuevo con 1000 ml de agua destilada.
15. Preparación 3: Después de extraído por absorción el ácido disgregante, se lava la torta de filtración con 500 ml de H_2O + 25 ml de ácido clorhídrico concentrado. Entonces se aspira a través de la torta de filtración una solución de 10 g de metafosfato sódico en 500 ml de agua destilada. A continuación se lava la torta de filtración con una solución de 25 ml de silicato sódico de $d = 1,20$ en 500 ml de H_2O . Seguidamente y como final, se lava con 1000 ml de H_2O para extraer las sustancias solubles.
- 20.
- 25.



Las tres tortas de filtración se secan entonces a 150° y se muelen finamente. 100 g del material seco se suspenden durante 24 horas en una solución tampón de ácido cítrico-fosfato. Se determina el hierro y el aluminio cedidos por la tierra decolorante a dicha solución tampón. Resulta que por cada 100 g de tierra decolorante son cedidas a la solución tampón las siguientes cantidades (mg) de hierro y aluminio:

		<u>mg de Al</u>	<u>mg de Fe</u>
10.	Preparación 1	61,5	49,2
	Preparación 2	71,2	42,5
	Preparación 3	15,1	35,7

EJEMPLO 6

Estabilización de cervezas con tierras decolorantes activas

15. ácidamente conforme al invento.

En un ensayo a pequeña escala se agregan a la cerveza de botella no tratada, tierra decolorante activada ácidamente sin tratamiento con fosfato, tierra decolorante activada ácidamente y tratada con fosfato (ambas materias de ensayos del Ejemplo 2) y, como comparación, también gel de sílice molido finamente. Se emplean cantidades que se corresponden con una dosificación de 100 g por hectólitro. Estas can-



= 23 =

- tidades de agentes adsorbente se incorporan a la cerveza de ensayo que, una vez agitada vigorosamente, se almacena durante dos días a 0°C. Seguidamente se clarifica la cerveza mediante centrifugador y se trasvasa a botellas de prueba incoloras. Estas botellas de prueba se introducen, a efectos de acelerar los fenómenos de envejecimiento, durante 3 días en una estufa de secado a 40°C, y seguidamente durante un día en hielo que se derrite. El enturbiamiento producido por el frío se mide en un aparato de medición, expresándose en unidades EBC. Mientras menor es el enturbiamiento medido, tanto mejor es la acción estabilizadora del agente adsorbente. Este ensayo se lleva a cabo con cuatro cervezas fuertes claras distintas, no tratadas, de fabricas de cerveza de Munich. El resultado se refleja en la siguiente Tabla.

T A B L A

	<u>Cerv. 1</u>	<u>Cerv. 2</u>	<u>Cerv. 3</u>	<u>Cerv. 4</u>
100 g/hl de tierra decolorante activada ácidamente sin tratamiento con fosfato	71,8	6,6	11,5	12
20. 100 g/hl de tierra decolorante activada ácidamente, con tratamiento de fosfato	6,5	4,5	8,5	9,2
100 g/hl de gel de silico molido finamente, de poro amplio	8,4	5,7	6,9	7,4
25. Ensayo comparativo, sin adición	30 aprox.	30 aprox.	30 aprox.	30 aprox.



- El ejemplo anterior demuestra que en todas las cervezas, la tierra decolorante activada ácidamente que habia sido tratada ulteriormente con fosfatos y que, por consiguiente, habia sido reducida considerablemente
5. en su cesión de hierro y aluminio a la cerveza, poseía una acción estabilizadora sustancialmente mejor que la tierra decolorante activada acidamente, sin tratamiento con fosfato. En las cervezas 1 y 2, la acción estabilizadora fué incluso mejor que la del gel de sílice empleado a manera de
10. comparación. En las cervezas 3 y 4, la acción estabilizadora no llegó a alcanzar totalmente la del gel de sílice. Si se observa la media aritmética de los valores de enturbiamiento medidos, se descubre que la tierra decolorante activada ácidamente y tratada con fosfato es aproximada-
15. mente igual de eficaz que el gel de sílice.

EJEMPLO 7

Trituración de la tierra decolorante activada ácidamente, obtenida conforme al invento, antes de su utilización para el tratamiento de la cerveza

20. Se dispone una preparación como en el ejemplo 2/B. Después del lavado, la torta de filtración se divide en 2 partes.
- A) Una de las mitades se seca durante la noche a 200° C, siendo después molida y tamizada



= 25 =

La parte que pasa por el tamiz, de 0,063 mm, es empleada para el ensayo de estabilización de la cerveza.

5. B) Se seca asimismo a 200°C. Los grunitos que se obtienen con ello, se trituran en húmedo para el ensayo de la estabilización de la cerveza. Para ello, se trituran 50 g con 100 ml de agua destilada en una mezcladora, durante 10 minutos. A continuación se completa todo ello con agua destilada hasta 500 ml, de modo que resulta una suspensión al 10%.
10. El polvo tamizado y la suspensión al 10% se emplean para el tratamiento de la cerveza, tratándose 3 cervezas conforme al ejemplo 6º. Se emplean 100 g de agente adsorbente (con relación a la sustancia seca) por cada hl de cerveza. Para comparación, la cerveza se trata asimismo con 100 g de dol de sílice molida finamente, por cada hl. Asimismo se lleva a cabo a la vez un ensayo en blanco, sin tratamiento con agente adsorbente.
- 15.



Resultado del ensayo de estabilización:

	<u>Cerveza 1</u>	<u>Cerveza 2</u>	<u>Cerveza 3</u>
5.			
Tierra decolorante activa- vada ácidamente, en forma de polvo	7,5	8,4	4,5
10.			
Tierra decolorante activa- vada ácidamente y en sus- pensión, obtenida por mol- turación en húmedo	6,2	6,4	3,0
Gel de sílice molida fina- mente	8,8	7,0	3,6
Ensayo en blanco	30 aprox.	30 aprox.	30 aprox.

- El extremo precedente demuestra nuevamente que la tierra decolorante activada ácidamente, obtenida conforme al invento y en estado pulverilento, presenta una actividad estabilizadora que, en orden cuantitativo, se corresponde aproximadamente con la del gel de sílice finamente molido. La suspensión obtenida mediante molturación en húmedo del mismo material, está mejorada notablemente en su acción estabilizadora.

En el ensayo precedente, el material destinado a la molturación en húmedo fué secado de manera relativamente brusca de modo que se produjeron partículas duras.



= 27 =

Si el secado se hubiera llevado a cabo en condiciones moderadas, tal como ya se indicó en la descripción, entonces se hubieran producido granitos más blandos, cuya molturación en húmedo resulta más fácil y rápida.

= .. =

N O T A

5. Se hace constar que esta solicitud se acoge a la prioridad de la solicitud de patente alemana nº A 56.178 IVa/6d, depositada el día 4 de Julio de 1967 y que lo que se declara como nuevo y de propia invención comprende las reivindicaciones siguientes:
10. 1. Procedimiento para la obtención de un agente adsorbente a base de montmorilonita activada mediante ácidos, destinado a bebidas, caracterizado porque una vez llevada a cabo la disgregación por el ácido y eliminado el ácido de tratamiento, el mineral disgregado es sometido a un tratamiento químico ulterior, que provoca una cesión disminuida del hierro y/o aluminio contenido todavía en la montmorilonita, a líquidos débilmente ácidos.
15. 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el hierro y/o aluminio



contenidos todavía en la montmorilonita, son transformados, al menos parcialmente, a una forma insoluble en líquidos acuosos, débilmente ácidos.

5. 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el hierro y/o aluminio contenidos todavía en la montmorilonita son transformados, al menos parcialmente, en una forma hidrosoluble, siendo extraídos mediante lavado todavía durante el tratamiento ulterior.

10. 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado por lavarse la montmorilonita con ácidos diluidos, tales como ácidos minerales diluidos.

15. 5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la montmorilonita se trata con soluciones acuosas o ácidas de fosfatos polímeros o ácidos polifosfóricos.

6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la montmorilonita es tratada con soluciones acuosas o ácidas de ácido oxálico o de sus sales.

20. 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la montmorilonita se trata con soluciones acuosas o ácidas de ácido cítrico o



de sus sales.

5. 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la montmorilonita se trata con soluciones acuosas o ácidas de ácido hidrofúosilícico o de sus sales.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque la montmorilonita se trata con soluciones acuosas o ácidas de silicatos alcalinos.
10. 10. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 ó 3, caracterizado porque la montmorilonita se trata con soluciones acuosas o ácidas de productos químicos que forman quelatos, tales como el ácido etilendiamintetraacético o sus sales.
15. 11. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tratamiento ulterior tiene lugar antes de otro lavado con agua.
20. 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la montmorilonita, una vez lavada con agua, se prensa o se seca parcial o totalmente, y se muele.



= 30 =

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la montmorilonita prensada, todavía húmeda, o bien seca parcial o totalmente, se vierte en agua para formar una papilla que después se transforma mediante un dispositivo dispersor muy revolucionado, en una suspensión fina.

14. Procedimiento para la obtención de un agente adsorbente a base de montmorilonita activada mediante ácidos.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 30 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 3 de Julio de 1968

p.a.

JAIMÉ ISERL

B D

Procedimientos de Patentes