

5.942/68

SECCION TECNICA
CLASIFICACION
CLAVE <u>G-01</u>
SUBCLASE <u>H</u>

31



## Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento y aparato para la valoración del alcohol contenido en un liquido acuoso alcohólico.

~~382355~~

*Solicitante:* ASSOCIATION DES OUVRIERS EN INSTRUMENTS DE PRECISION, entidad francesa, residente en 8 á 14 rue Charles Fourier, Paris, Francia.

=====

5.

La presente invención se refiere a la valoración rápida y precisa del alcohol contenido en los líquidos alcohólicos y, en particular, en el vino u otras bebidas. Para simplificar, a continuación, todos los líquidos alcohólicos serán denominados "be-

382355



bidas".

Ya se conoce un cierto número de procedimientos y de dispositivos destinados a la medida del título en grados alcohólicos de estas bebidas.

5. Se sabe que los únicos métodos precisos son los que proceden de una destilación inicial del alcohol contenido en la bebida para separarle de esta pero siendo esta bebida un líquido complejo y no siendo el alcohol reactivo específico, una valoración directa por métodos físicos o químicos es necesariamente imprecisa.
- 10.

La destilación es sin embargo una operación larga y la recogida del destilado puede presentar dificultades.

15. La presente invención tiene por objeto un procedimiento de valoración de alcohol que, utilizando una cantidad muy pequeña de bebida bien de terminada, permite, a pesar de la necesidad de una destilación, una valoración rápida.

20. En el procedimiento según la invención, el alcohol procedente de la destilación de una cantidad reducida determinada de bebida, es directamente enviado en una cantidad determinada de una solución valorada de un oxidante mineral en exceso para la oxidación de este alcohol en estado de ácido acético, tras lo cual el oxidante en exceso se valora con un reductor mineral valorado para determinar la cantidad de oxidante que se ha destruido por el alcohol.
- 25.

30. Entre los diferentes oxidantes minerales, se elegirá de preferencia el bicromato potásico ( $K_2$

204272

382355

- 3 -



$Cr_2O_7$ ) en solución acida, sulfúrica y fosfórica.

De preferencia, para acelerar la reacción de oxidación del alcohol, la solución oxidante se calienta.

5. Este resultado puede obtenerse calentando al mismo tiempo, por la misma fuente, la cantidad de bebida a destilar y la solución de bicromato valorada.

10. El final de la reacción de reducción del oxidante en exceso por el reductor mineral se determina de preferencia por medio de la vigilancia del potencial de electrodos sumergidos en la solución en reacción. Este método se presta particularmente para la automatización.

15. El reductor mineral es ventajosamente la sal de Mohr, es decir una sal doble de sulfato amónico y de sulfato ferroso ( $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ ).

20. Una instalación de valoración que utiliza este procedimiento comprende un recipiente, que puede estar calentado, con dos compartimentos, uno de ellos recibe la bebida, y el otro recibe la solución valorada de bicromato, recipiente coronado por un refrigerante amovible cuyo flujo está orientado hacia el segundo compartimento.

25. Se puede así en un plazo muy corto, del orden de algunos minutos, hacer pasar el alcohol contenido en la bebida que ocupa el primer compartimento al interior del segundo que contiene el oxidante y, a medida que esta transferencia tiene

30

- 4 382355



5. lugar, obtener la oxidación del alcohol, de forma que la valoración del oxidante en exceso puede comenzar en el segundo compartimento al final de la destilación después de que el refrigerante se haya separado del recipiente con dos compartimentos.

10. Según otra particularidad de la invención, la valoración del oxidante en exceso se obtiene enviando en la solución que le contiene, por medio de una bomba volumétrica con accionamiento eléctrico, una sucesión de pequeñas dosis iguales de reductor, el envío de cada dosis está asociado a la emisión de un impulso y; mientras que estos son sumados por un contador, la detención del funcionamiento de este es accionada por la variación del potencial de oxidación-reducción entre electrodos sumergidos en la citada solución.

15. De preferencia, el contador es regresivo y registra inicialmente la cifra que corresponde a una utilización total del oxidante inicial, es decir la capacidad máxima de oxidación del alcohol por el oxidante.

20. De este modo, aunque la medida sea diferencial, es posible leer directamente sobre el contador el título alcohólico de la bebida analizada.

25. Los dibujos adjuntos servirán para comprender el modo en que la invención puede ponerse en práctica.

La figura 1 muestra en sección el dispositivo de destilación y de oxidación del alcohol.

La figura 2 muestra el conjunto de la instalación en estado de valoración del oxidante en exceso.

30. La figura 3 muestra en sección el recipiente con compartimentos durante la valoración del exceso de



oxidante.

La figura 4 es un diagrama de la tensión en los bornes de los electrodos en curso de valoración de este exceso.

5. La instalación mostrada en la figura 1 está constituida, en su parte inferior, por un recipiente 1, en cuyo fondo está soldado un tubo 2 que termina, en este recipiente, un primer compartimento cuyo orificio 3 esta previsto de preferencia, de un ajuste hembra. El
10. tubo 2 comprende ventajosamente, para evitar las proyecciones de liquido al exterior, relieve 4 y un tubo 4a montado sobre un tapon con ajuste macho, con el fin de evitar cualquier ajuste de la fase liquida por los vapores, asi como cualquier pérdida eventual de alcohol, por pequeña que sea .

15. La parte del recipiente 1 exterior al tubo 2 constituye el segundo compartimento (12)

20. El recipiente 1 está coronado por un refrigerante 5 que comprende una columna central 6 y un manguito exterior 7 en el cual está asegurada una circulación de fluido refrigerante. Este fluido entra por la tubuladura 9 y sale por la tubuladura 8, las cuales estan convenientemente unidas con este fin a canalizaciones de entrada y de salida.

25. El vertice 10 de la columna central 6 desemboca al aire libre, mientras que la base 11 esta desviada para provocar el flujo del destilado en el segundo - compartimento 12.

30. La unión del refrigerante 5 y del recipiente es estanca; está asegurada, por ejemplo, por un ajuste



esmerilado, untado con grasa a base de silicona para -  
permitir la separación en caliente de las dos partes.

Esta porción de la instalación se utiliza co  
mo sigue: una pequeña cantidad de bebida, por ejemplo -

5. algunos centímetros cubicos perfectamente medida con  
la pipeta graduada, se introduce en el tubo 2, mientras

que en el segundo compartimento, se introduce una can-  
tidad igualmente bien medida de un licor oxidante mine

10. ral, por ejemplo bicromato potasico en solución acuosa  
acidificada con ácido sulfurico o fosforico, con el fin  
de tener una actividad suficiente para hacer pasar el  
alcohol en estado de ácido acético.

15. La cantidad de oxidante es superior a la ne-  
cesaria para hacer pasar a estado de ácido acético to-  
do el alcohol contenido en la bebida introducida en el  
tubo 2.

20. Una vez colocado el refrigerante 5 y una vez  
unido a una fuente de fluido refrigerante ( agua de ciu-  
dad por ejemplo), se calienta el recipiente 1 por el -  
fondo, lo que calienta a la vez los dos compartimentos.  
El alcohol destila del primero y cae a medida que des-  
tila en el segundo donde se oxida.

25. Dado que se opera sobre pequeñas cantidades  
de liquido, en algunos minutos (menos de diez) la trans-  
ferencia del alcohol se efectua de un compartimento al  
otro y se produce la oxidación.

30. Se subrayará que está oxidación, incluso con  
bicromato en licor ácido calentado, es relativamente len-  
ta y que no permite una valoración directa del alcohol.  
En estas condiciones, segun la invención, esta valora-

ción es indirecta y se obtiene por la valoración de la cantidad de oxidante en exceso con relación a la que ha servido para la transformación del alcohol en ácido acético .

5. Esta ultima valoración se opera con el aparato mostrado en las figuras 2 y 3.

10. El recipiente 1 está colocado sobre un soporte 13 que contiene un motor 14 que arrastra en rotación una barra de iman 15 inmediatamente por debajo de la pared superior 13 a de este soporte. En el recipiente 1 está colocada una barra de iman 16 protegida contra los ataques quimicos por un revestimiento inerte, por ejemplo "Teflon". Cuando el iman 15 gira, el iman 16 es arrastrado en rotación sincrona y agita el liquido.

15. En el recipiente 1, estan sumergidos - electrodos 17 y 18 de naturalezas diferentes, sensibles al potencial de oxido-reducción. Estos electrodos son ventajosamente el uno de platino mientras el otro es un electrodo denominado de "calomelanos".

20. Estos electrodos estan dispuestos en un tapon 19 que corona el recipiente 1 y que está atravesado por un tubo 20. Este último procede de una bomba colunétrica 21 cuyo tubo de aspiración está suergido en un frasco 23 con salida al aire libre 24 que contiene un licor reductor valorado, por ejemplo una solución de sal de Mohor.

25. La bomba es arrastrada, a traves de un reductor 26, por el motor 25.



A la bomba 21 está asociado un emisor sin crono de impulsos dirigidos hacia el contador 27.

5. Como muestra la figura 4, cuando un agen te reductor se incorpora progresivamente en una so lución oxidante, la tensión en los bornes de los electrodos, tales como 17 y 18, pasa muy rapidamen te de un valor relativamente elevado  $u_1$  a un valor relativamente bajo  $u_2$  en un tiempo muy corto, cuan do todo el exceso de oxidante se destruye por el reductor 27.

10. El punto de inflexión tiene una tangente practicamente vertical si la neutralización es extremadamente lenta. Practicamente, la velocidad de llegada del reductor puede ser lo suficientemen te reducida como para que la caída de potencial — del nivel  $N_1$  al nivel  $N_2$  no entrañe mas que una di ferencia despreciable,  $(q_2 - q_1)$  sobre la canti- dad  $Q$  de reductor necesaria para la neutralización total del oxidante en exceso.

15. La caída de potencial de  $N_1$  a  $N_2$  se utili za para disparar el accionamiento de un basculador electrónico que proporciona una señal capaz de ac- tuar, tras amplificación y por intermedio de reles, sobre el contador 27 o el motor 25, o sobre ambos a la vez, con el fin de detener la operación de va loración cuando la tensión en los bornes de los electrodos disminuye del valor  $u_1$  a un nivel elegi do y regulado entre  $N_1$  y  $N_2$ .

20. Si el contador marca inicialmente una ci fra que corresponde, en titulo alcoholico, a la

25.

30.

382355



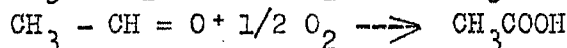
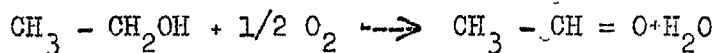
utilización total del oxidante contenido inicialmente en el segundo compartimento 12, esta cifra se retrogradara en cada uno de los impulsos emitidos por la bomba 21, es decir en cada una de las pequeñas dosis de agente reductor puestas en el recipiente 1, de modo que en la detención del contador, este contendra una cifra que da directamente el titulo alcoholico de la bebida a valorar.

5.

En efecto, la oxidación del alcohol etílico,

10.

se efectua segun las reacciones clásicas:



La oxidación de una molecula de alcohol en ácido acético necesita por lo tanto una molecula de oxígeno, es decir cuatro equivalentes-gramo de hidrogeno atómico, cada uno de estos equivalentes-gramo es proporcionado por el bicromato potásico.

15.

20.

A 20°C, el alcohol etílico puro en estado líquido tiene por densidad 0,7894 y su masa molecular es de 46,07.

La molaridad por litro de alcohol etílico es por lo tanto de

$$\frac{0,7894 \times 1.000}{46,07} = 17,13 \text{ Mol.}$$

25.

La oxidación de un mililitro de alcohol puro necesita por tanto  $17,13 \times 4 = 68,52$  ml de bicromato potásico en solución normal en el seno de la oxido-reducción y, la oxidación del alcohol contenido en una bebida de titulo alcoholico

30.

$$T, \frac{68,52 \times T}{100} \text{ ml de solución de bicromato Normal.}$$



5. Si el compartimento 12 contiene, originalmente, A mililitros de solución de bicromato Normal y si se utilizan B mililitros de bebida, la cantidad n (en mililitros) de sulfato ferroso Normal que convendrá utilizar el exceso de bicromato sera,

$$n = A - B \frac{68,52 T}{100}$$

En una aplicación practica

$$A = 20 \text{ ml}$$

$$B = 2 \text{ ml}$$

10. El titulo alcoholico T de la bebida es entonces dado por la ecuación .

$$T = 14,594 - 0,7297n$$

siendo n el numero de mililitros de sulfato ferroso Normal necesarios .

15. Esta elección de las cantidades de liquido utilizadas permite por tanto la valoración de bebidas de un titulo que puede alcanzar hasta 14°, es decir en la práctica ,todas las bebidas usuales obtenidas por simple fermentación de los hidratos de carbono.

20. Los impulsos producidos por la bomba 21 cuentan las centesimas de mililitro , la cifra 14,59 se anota previamente en el contador 27 , de modo que cuando la instalación se etiene , la cifra leida en el contador es exactamente el titulo alcoholico de la bebida experimentada.

25. Si este titulo es superior a 14° pero inferior a 28 se puede elegir B igual a 1 ml solamente y multiplicar el resultado leido por 2. Si el titulo esta comprendido entre 28 y 56°, se puede operar sobre 1/2 ml solamente y multiplicar el resultado leido en el contador por cuatro

30.



- 11 - 382355

Utilizando cantidades reducidas de productos adoptados especialmente a las bebidas analizadas, la invención permite una valoración rápida y económica de estas bebidas también se puede analizar una bebida muy fuertemente alcohólica (aguardiente vodka) aumentando A, que pueda entonces ser igual a 50 e incluso a 100 ml.

5.

10.

La invención se aplica bien entendido a todos los líquidos que contengan alcohol, es decir a todos los líquidos fermentados, ya sean utilizados o no como bebidas. Se aplica en particular a estas últimas y especialmente al vino.

#### N O T A

15.

20.

25.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 7 de Agosto de 1.969 nº 6927168, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA LA VALORACION DEL ALCOHOL CONTENIDO EN UN LIQUIDO ACUOSO ALCOHOLICO; caracterizandose por lo siguiente.

30.

1ª.- Procedimiento para la valoración



- del alcohol contenido en un líquido acuoso alcohólico caracterizado porque consiste en poner en contacto el alcohol procedente de la destilación de una pequeña cantidad del líquido a tratar en una cantidad determinada de la solución valorada de un oxidante mineral en exceso para la oxidación de este alcohol, y a continuación valorar el oxidante en exceso con un reductor mineral.
- 5.
- 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el oxidante es el bicromato potásico en solución ácida.
- 10.
- 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque el reductor es el sulfato ferroso en forma de sal de Mohor.
- 15.
- 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la solución oxidante se calienta durante la reacción de oxidación, del alcohol.
- 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 4 caracterizado porque el calentamiento de la solución de oxidante y el del líquido a valorar por destilación se obtienen por la misma fuente de calor.
- 20.
- 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la terminación de la reducción del oxidante en exceso se determina por la variación de potencial en los bornes de un par de electrodos diferentes sumergidos en el líquido en reacción.
- 25.
- 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6 caracterizado porque los electrodos son el uno de platino y el otro un elemento de calomelanos.
- 30.
- 8ª.- Aparato para la realización del procedi



5. miento segun las reivindicaciones 1 a 7 anteriores caracterizado porque comprende un recipiente con dos compartimentos que puede ser calentado uno de los cuales recibe el liquido a valorar y el otro una cantidad medida de solución oxidante, el cual está coronado por un refrigerante anovible cuyo flujo del destilado está orientado hacia el segundo compartimento.

10. 9ª.- Aparato segun la reivindicación 8 caracterizado porque la solución de reductor mineral se envia para la valoración del oxidante en exceso por una bomba volumetrica con accionamiento eléctrico que proporciona dosis sucesivas de reductor, asociada cada una a un impulso, siendo sumados los impulsos por un contador, estando ligada la acción de la bomba y del contador por la variación del potencial de oxido-reducción entre un par de electrodos sumergidos en la solución de reacción.

20. 10ª.- Aparato segun la reivindicación 9 caracterizado porque el contador es regresivo marca inicialmente la cifra correspondiente a una utilización total del oxidante inicial en su acción sobre el alcohol destilado .

25. 11ª.- Aparato segun la reivindicación 10 caracterizado porque recibe inicialmente una cantidad de bicromato potásico normal de 20 ml y una dosis de liquido a tratar de 2 ml, mientras que la bomba emite un impulso por centesima de mililitro de sal de Mohr bombeada, marcando inicialmente el contador el titulo de 14,59.

30. 12ª.- Procedimiento y aparato para la valo-

382355

- 14 -

31



ración del alcohol contenido en un líquido acuoso alcohólico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria; e ilustrado en los adjuntos dibujos.

5. Esta Memoria consta de 14 hojas escritas a máquina por una sola cara.

31 MAR. 1971

Madrid

ASSOCIATION DES OUVRIERS EN INSTRUMENTS DE  
PRECISION;

J. GOMEZ ACEBO Y MODRY  
c. n. Fernando F. Hernández Ruiz

382355

ESCALA VARIABLE

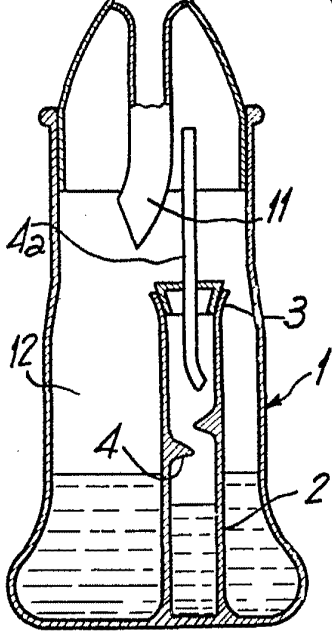
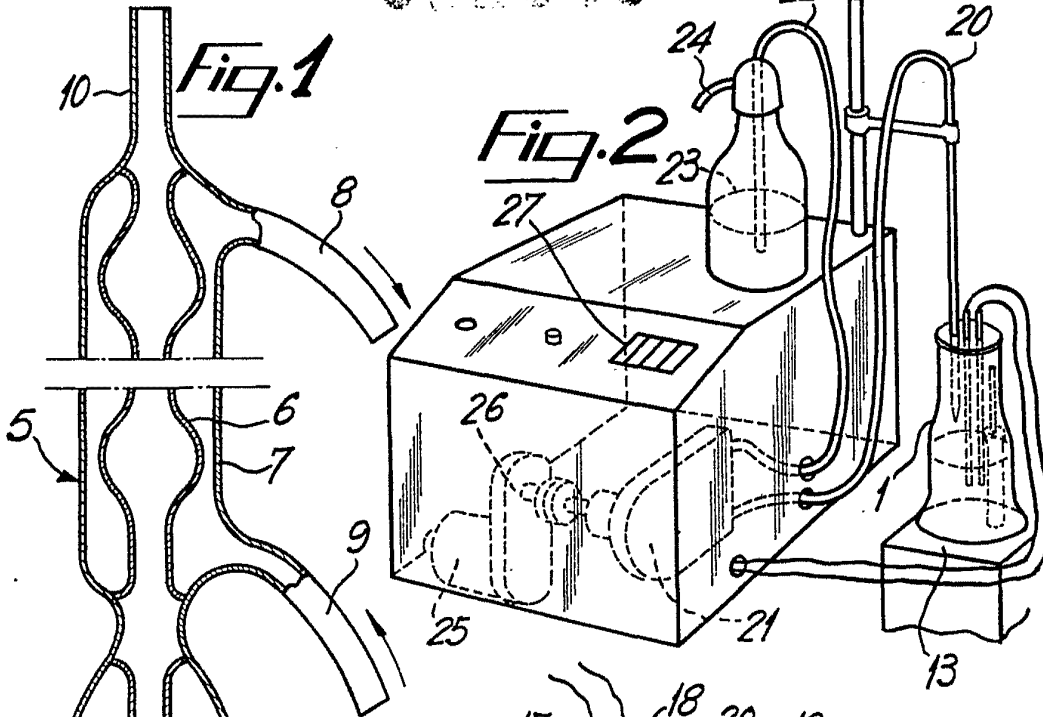
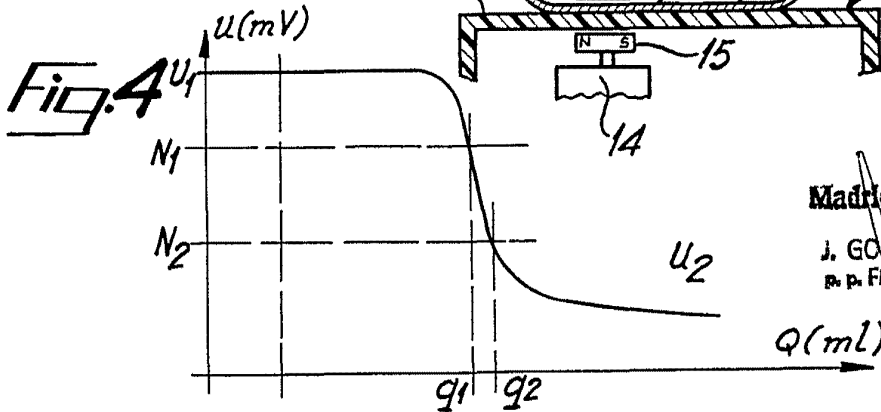
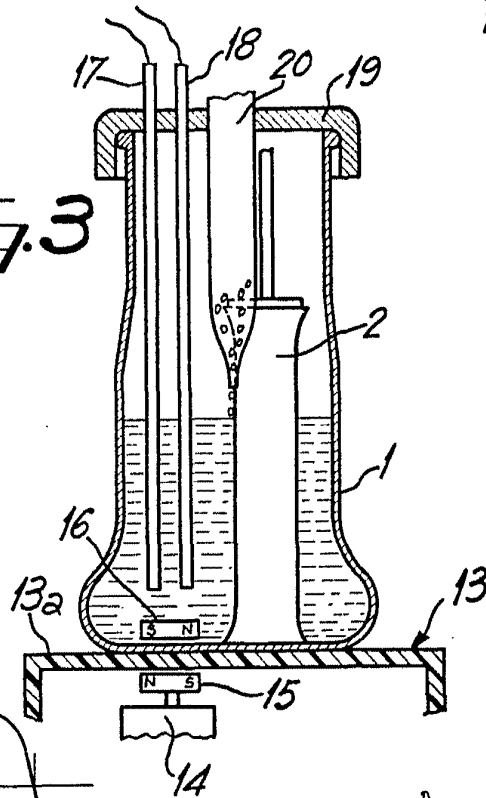


Fig. 3



31 JUL. 1970

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y NUÑEZ  
P. P. Firmado: A. GARCIA BRAVO