

UN METODO FOTOCOLORIMETRICO PARA LA DETERMINACION DE ALCOHOL EN VINOS

Por los Ingenieros Agrónomos
ROBERTO VEGA
NORBERTO JOSÉ PALLERONI

INTRODUCCION

Los métodos que han sido propuestos para el dosaje del alcohol etílico en los vinos pueden ser clasificados en dos grupos. Los métodos del primer grupo se hallan basados en principios físicos; entre ellos mencionaremos el método ebulioscópico y los métodos que se basan en la medida del peso específico de un destilado de la bebida alcohólica mediante el alcoholómetro, el picnómetro o la balanza hidrostática. En este grupo se cuentan los métodos que son más comúnmente usados en la práctica. Otros, menos usados, se basan en la medida del índice de refracción del destilado, o en la medida de la tensión superficial del líquido alcohólico original o del destilado. En los libros especializados puede encontrarse una descripción detallada de estos distintos métodos, algunos de los cuales se remontan a las primeras épocas de la química orgánica.

Los métodos del segundo grupo se basan en la oxidación del alcohol mediante bicromato de potasio en solución sulfúrica (1), o nítrica (2), con distintas variantes, una de las cuales (3) consiste en titular el ácido acético formado por la oxidación del alcohol.

En el presente trabajo se describe un método fotocolorimétrico para la determinación del alcohol en los vinos utilizando cantidades pequeñas de muestra. El método se halla basado en la medida fotocolorimétrica del color del reactivo reducido.

PARTE EXPERIMENTAL

1—Materiales utilizados

a) Fotocolorímetro. Hemos utilizado un fotocolorímetro Klett-Summerson provisto del filtro rojo N° 66.

b) Estufa. Las experiencias fueron realizadas usando una estufa termoelectrónica que fué ajustada a 63°C.

c) Frasco de reacción. La figura 1 muestra el tipo de frasco utilizado en las experiencias. El diseño resulta de una modificación del tipo usado corrientemente en bacteriología para el estudio de

poblaciones microbianas en crecimiento. El frasco está constituido por un Erlenmeyer de 125 ml. de capacidad que lleva un tubo de 13 mm. de diámetro externo, 1 mm. de espesor de paredes y 105 mm. de longitud, soldado a la mitad de la altura del frasco. La dirección del tubo es paralela a la base del Erlenmeyer. Este lleva, además, una cubeta de 18 mm. de diámetro externo, 1 mm. de espesor de paredes y 12 mm. de altura, soldada al centro de la cara interna de la base.

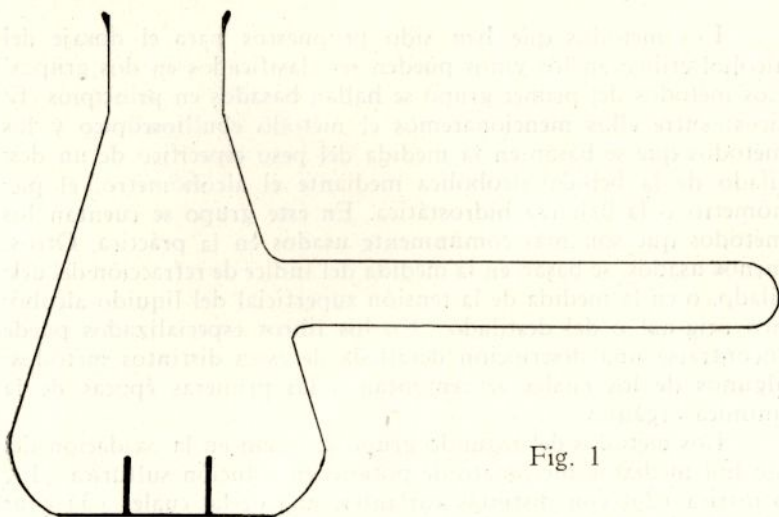


Fig. 1

En la selección del material para la confección de estos recipientes resulta importante tener especial cuidado en cuanto se refiere a los tubos laterales, que deben poseer, dentro de lo posible, propiedades ópticas similares entre sí. Al encargarse la construcción de los frascos que hemos utilizado, hemos procedido a elegir previamente, entre un número elevado de tubos de ensayo de las medidas indicadas más arriba, los que daban lecturas muy similares (con una tolerancia de una unidad de Klett) cuando se los estudiaba en el fotocolorímetro. Para ello, se echó una cantidad apropiada de agua a cada tubo, se corrigió el fotocolorímetro por medio de filtro rojo N° 66, con el primero de los tubos, eligiendo una cifra arbitraria, por ejemplo, 30 unidades de Klett. Poniendo en el fotocolorímetro uno tras otro los demás tubos y tomando las lecturas correspondientes, se seleccionaron luego aquellos que daban la misma lectura. Después se hizo una segunda selección, utilizando el mismo filtro y una solución de bicromato que había

sido reducida completamente con una cantidad apropiada de alcohol etílico. Esta segunda selección es necesaria por cuanto con frecuencia se encuentra que las rectas obtenidas mediante la unión de esos dos puntos extremos de la calibración de cada tubo no son paralelas entre sí. Durante la calibración debe marcarse de alguna manera permanente la posición del tubo en el fotocolorímetro, a fin de que la misma sea tenida en cuenta al construir el frasco.

d). Solución de bicromato de potasio. Se pesa 29,421 g. de bicromato de potasio para análisis que ha sido recristalizado y secado a 150°C hasta constancia de peso. Se disuelve en una pequeña cantidad de agua y agrega 300 ml. de ácido sulfúrico D 1,84. Diluye hasta cerca de un litro con agua destilada, lleva a 20°C y enrasa a 1000 ml. con agua destilada.

La figura 2 muestra las curvas de absorción de una solución de bicromato de potasio y de la misma solución luego de la reducción del reactivo mediante un exceso de alcohol etílico. Estas curvas han sido obtenidas utilizando un espectrofotómetro Óptica Milano, modelo CF4. Según puede verse, la mejor zona para la medida de la reacción está comprendida entre 420 y 470 m μ .

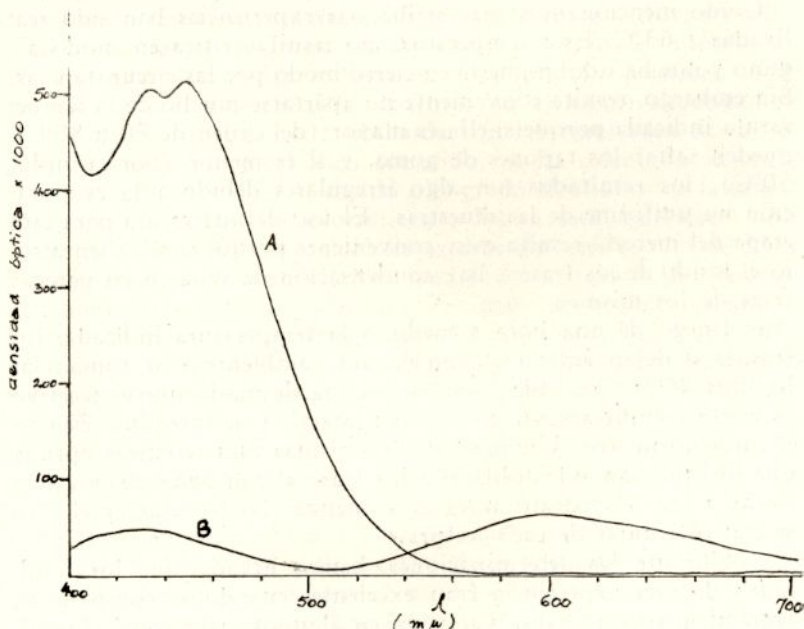


Figura 2. — Espectros de absorción de una solución de bicromato de potasio conteniendo 0.471 g. por litro (A), y de la misma solución luego de su reducción con un exceso de alcohol etílico (B)

Sin embargo, cuando las cantidades de alcohol a dosar son relativamente grandes (por ejemplo, 200 micromoles, esto es, la cantidad de alcohol contenida en 0.1 ml. de vino de 12 grados) esta zona del espectro no resulta práctica por cuanto el reactivo tiene inicialmente una concentración tal que impide una lectura precisa de la solución sin dilución. El uso de luz de 660 $m\mu$ (que corresponde al pico de la curva de transmisión del filtro N° 66 de Klett) implica, pues, un sacrificio necesario.

2 — Descripción del método

Se colocan 5 ml. del reactivo en cada frasco. La medida puede hacerse con una pipeta volumétrica de doble enrase o bien con una bureta. El reactivo no debe salpicar el interior de la copa central. Desde que los frascos reciben el reactivo hasta el momento de echar la muestra, es conveniente taparlos con un tapón de goma. El volumen de la muestra puede variar entre 0.1 y 0.2 ml. En la práctica hemos preferido usar 0.1 ml. porque el líquido se evapora casi completamente durante el calentamiento, y los resultados son más uniformes. Inmediatamente de colocar la muestra, los frascos se tapan herméticamente y se llevan a la estufa.

Como mencionamos más arriba, las experiencias han sido realizadas a 63°C. Esta temperatura no resulta crítica en modo alguno y nos ha sido impuesta en cierto modo por las circunstancias. Sin embargo, resulta conveniente no apartarse mucho de la temperatura indicada porque si ella es mayor (del orden de 70 u 80°C) pueden saltar los tapones de goma, y si es menor (por ejemplo, 50°C), los resultados son algo irregulares debido a la evaporación no uniforme de las muestras. El uso de una estufa para esta etapa del método resulta muy conveniente porque si se calienta sólo el fondo de los frascos hay condensación de agua en las paredes frías de los mismos.

Luego de una hora y media a la temperatura indicada, los frascos se dejan enfriar a temperatura ambiente y se toman las lecturas. Para ello, cada frasco se inclina de modo que el reactivo se vierta completamente en la rama lateral, y se introduce ésta en el fotocolorímetro. Un tubo de las mismas características ópticas que los que han sido soldado a los frascos, con agua, se usa para llevar a cero el aparato antes de comenzar las lecturas, y el cero se controla antes de cada lectura.

Durante las determinaciones, hemos notado que los resultados de una experiencia eran excelentes cuando se comparaban entre sí, pero que había variación en algunos casos con los resultados obtenidos en días diferentes. Hemos investigado las causas de esas variaciones, y hemos podido constatar que la temperatura

tiene una influencia considerable en la densidad óptica del color del reactivo reducido. Este inconveniente puede ser salvado de dos maneras distintas: llevando los frascos a temperatura constante antes de realizar las lecturas, o bien, incluyendo en las determinaciones una muestra cuyo contenido alcohólico sea conocido. Esta última alternativa nos ha resultado práctica, y si bien es cierto que su adopción implica modificar frecuentemente la ecuación para el cálculo del alcohol, las operaciones son sencillas y el conjunto de valores que se obtiene es satisfactorio, como veremos al comentar la tabla de resultados que damos más adelante.

Los resultados obtenidos por el análisis de una serie de muestras de contenido alcohólico conocido, se disponen en una recta cuando se toma como coordenadas la densidad óptica y el contenido en alcohol. En las determinaciones que hemos realizado, utilizamos la zona de la recta comprendida entre 8 y 17 grados de alcohol. El método que proponemos resulta, sin embargo, apropiado para el dosaje de cantidades de alcohol que se hallan fuera de los límites indicados. La recta obtenida con esa serie de determinaciones nos ha permitido calcular la ecuación que hemos tomado como base para el cálculo de los resultados. Esta ecuación, del tipo $y = ax + b$, sólo tiene que ser modificada en cuanto al valor de la constante b para poder comparar entre sí determinaciones realizadas a distintas temperaturas del líquido durante la lectura, por cuanto las rectas obtenidas resultan paralelas entre sí. Para aclarar esta cuestión, daremos un ejemplo: supongamos que del estudio de la recta obtenida con los resultados de muestras de contenido alcohólico conocido, se ha calculado la ecuación: $y = 0.04x + 5.1$, siendo y el grado alcohólico de la muestra y x la lectura fotocolorimétrica. Según esta ecuación, una muestra de 15.90 grados alcohólicos debe dar una lectura de 270. Supongamos que esa muestra se incluye en un grupo de determinaciones cuyas lecturas se hacen a distinta temperatura, y que el nuevo valor fotocolorimétrico obtenido para la misma es de 280. Por tanto, la ecuación con la cual se deben calcular los resultados de este grupo, deberá ser: $y = 0.04x + 4.7$, ya que $0.04 \cdot 280 + 4.7 = 15.90$.

3 — Resultados obtenidos

Los resultados obtenidos en las experiencias realizadas aparecen en la Tabla 1. La tabla incluye el tipo de vino analizado y el grado alcohólico hallado por el método del alcoholómetro y por el método que proponemos. Las determinaciones de alcohol por medio del alcoholómetro han sido hechas por duplicado y el valor anotado en la tabla es el promedio de ambas determinaciones. En la

Tabla 2 se dan los resultados de diez determinaciones de un mismo vino por nuestro método, y el análisis estadístico somero permite juzgar la excelente reproducibilidad de los resultados.

TABLA 1

Resultados obtenidos en la determinación de alcohol etílico en distintas muestras de vino

| Muestra | Tipo de vino | Azúcar (g./litro) | Grado alcohólico | |
|---------|--------------|----------------------|------------------|------------------|
| | | | alcohómetro | mt. fotocolorim. |
| 1 | Clarete | rastros | 12.70 | 12.69 |
| 2 | clarete | " | 12.40 | 12.47 |
| 3 | tinto | " | 12.35 | 12.58 |
| 4 | tinto | " | 12.75 | 12.81 |
| 5 | blanco | " | 12.30 | 12.47 |
| 6 | tinto | " | 12.80 | 12.81 |
| 7 | clarete | " | 11.90 | 11.67 |
| 8 | blanco | " | 11.25 | 11.33 |
| 9 | blanco | " | 10.90 | 10.62 |
| 10 | clarete | " | 14.15 | 14.14 |
| 11 | tinto | " | 11.00 | 11.19 |
| 12 | clarete | " | 12.60 | 12.33 |
| 13 | clarete | " | 11.15 | 11.08 |
| 14 | clarete | " | 11.70 | 11.76 |
| 15 | blanco | " | 14.25 | 14.15 |
| 16 | clarete | " | 11.80 | 11.90 |
| 17 | tinto | " | 12.00 | 12.00 |
| 18 | blanco | " | 13.90 | 14.04 |
| 19 | clarete | " | 12.05 | 12.20 |
| 20 | clarete | " | 12.50 | 12.58 |
| 21 | blanco | " | 13.20 | 13.49 |
| 22 | blanco | " | 13.20 | 13.60 |
| 23 | blanco | " | 12.50 | 12.35 |
| 24 | tinto | " | 11.20 | 10.87 |
| 25 | blanco | " | 11.30 | 11.21 |
| 26 | tinto | " | 12.30 | 12.00 |
| 27 | licorista | " | 14.70 | 14.62 |
| 28 | Sauternes | 62 | 9.65 | 9.65 |
| 29 | licoroso | 65 | 14.40 | 14.37 |
| 30 | amistelado | 250 | 14.50 | 14.47 |
| 31 | blanco | 25 | 13.60 | 13.60 |
| 32 | moscato | 90 | 15.15 | 15.31 |
| 33 | moscato | 91 | 15.50 | 15.65 |
| 34 | Jerez | rastros | 17.30 | 17.02 |
| 35 | moscato | 94 | 15.10 | 15.19 |
| 36 | Marsala | 120 | 14.90 | 14.97 |
| 37 | licoroso | 115 | 15.00 | 15.03 |
| 38 | licoroso | 115 | 14.70 | 14.85 |

TABLA 2

Análisis estadístico de diez determinaciones de alcohol de un mismo vino

| Alcohómetro | Grado alcohólico mét. foto- colorim. | Análisis estadístico: |
|-------------|--|------------------------------|
| 13.10 (1) | 13.01 | Media: 13.13 |
| | 13.12 | |
| | 13.24 | Desviación standard: 0.065 |
| | 13.12 | |
| | 13.12 | Coefficiente de |
| | 13.12 | variabilidad: 0.49 % |
| | 13.12 | |
| | 13.24 | Desviación standard |
| | 13.12 | de la media: 0.020 |
| | 13.12 | |
| | | Coefficiente de variabilidad |
| | | de la media: 0.15 % |

(1) Promedio de las determinaciones.

Considerando la sencillez del método fotocolorimétrico, es fácil notar que resulta ventajoso en algunos casos, y sobre todo, muy recomendable en aquellos en que la cantidad de muestra de que se dispone es muy pequeña. La mayoría de las cifras obtenidas indican que se puede lograr un grado de precisión notable si se tiene presente que el volumen de muestra analizada en todos los casos es dos mil veces menor que el que se usa para practicar el método del alcohómetro.

El contenido en ácido acético no tiene influencia alguna en el resultado del método fotocolorimétrico, ya que el bicromato de potasio es incapaz de oxidar este compuesto en las condiciones experimentales. El contenido en anhídrido sulfuroso tampoco parece tener influencia alguna, aún cuando este compuesto es capaz de reducir el bicromato. Hemos realizado experiencias tendientes a probar este punto, y las mismas demuestran que los resultados no varían en forma significativa con agregados de metabisulfito de potasio correspondientes a 400 mg. de SO_2 por litro de vino, en exceso del que contenían las muestras, y que no ha sido determinado. Es posible que el carácter fuertemente ácido de la solución del reactivo sea la causa principal de la ausencia de interferencia de este compuesto en los resultados.

R E S U M E N

Se describe un método fotocolorimétrico para la determinación de alcohol en vinos, basado en la medida del cambio de color que sufre el bicromato de potasio durante la oxidación de

esa sustancia orgánica. El frasco de reacción descrito permite efectuar la destilación del alcohol y la medida directa del color sin necesidad de verter el líquido reactivo a otro recipiente.

El anhídrido sulfuroso no tiene influencia apreciable en los resultados obtenidos, y no se hace necesaria la neutralización previa de la muestra. Como es de esperar, tampoco el ácido acético influye en las determinaciones.

El método ofrece una precisión considerable y esta circunstancia, unida a la sencillez de las manipulaciones, lo hacen aconsejable en diversos casos.

S U M M A R Y

A photocolorimetric procedure for the estimation of ethanol in wines is described. The change in color of potassium dichromate in acid solution after reduction is measured with a photoelectric colorimeter. The reaction flask described permits the distillation of the alcohol and the direct colorimetric measurement.

Sulphur dioxide does not interfere with the results obtained and therefore, the neutralization of the sample is not necessary. The acetic acid content of the wine does not have any influence on the alcohol determination as expected.

The method is very simple and has a satisfactory degree of accuracy.

B I B L I O G R A F I A

Bibliografía del trabajo: "Un método fotocolorimétrico para la determinación de alcohol en vinos".

- 1º SEMICHON y FLANZY, Ann. Fals. et Fraudes, pp. 139 y 414, 1929.
- 2º) CORDEBARD, J. Pharm. Chim., 30, 263, 1939.
- 3º) JOHNSON, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 4, 20, 1932.